



Etude expérimentale du couplage chimie-mécanique lors de la percolation d'un fluide réactif dans des roches sous contrainte, dans le contexte de la séquestration géologique du CO₂.

Yvi Le Guen

► To cite this version:

Yvi Le Guen. Etude expérimentale du couplage chimie-mécanique lors de la percolation d'un fluide réactif dans des roches sous contrainte, dans le contexte de la séquestration géologique du CO₂. Géologie appliquée. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00120023

HAL Id: tel-00120023

<https://theses.hal.science/tel-00120023>

Submitted on 13 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
UNIVERSITE JOSEPH FOURIER**

THESE

présentée par

Yvi LE GUEN

pour obtenir le titre de DOCTEUR de

L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1

Spécialité: **Sciences de la Terre et de l'Univers**

Etude expérimentale du couplage chimie-mécanique lors de la percolation d'un fluide réactif dans des roches sous contrainte, dans le contexte de la séquestration géologique du CO₂

Soutenue le 30 octobre 2006

Composition du jury :

Cino Viggiani	Examineur	Professeur, Université Joseph Fourier à Grenoble
Maria Zamora	Rapporteur	Professeur, Institut de Physique du Globe de Paris
Dominique Bernard	Rapporteur	Chargé de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
François Renard	Directeur de thèse	Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Grenoble, et Université d'Oslo
Jean-Pierre Gratier	Directeur de thèse	Physicien des Observatoires, Université Joseph Fourier, Grenoble
Etienne Brosse	Examineur	Ingénieur, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison

Remerciements

Comme on dit parfois dans ces moments là : je tiens à remercier mon papa et ma maman... mais je vais aussi tacher d'être un peu plus exhaustif.

Avant toutes précisions, je tiens à indiquer que j'ai passé les 3 meilleures années de ma vie à Grenoble, et cela grâce à toutes les personnes que j'y ai rencontrées pendant ma thèse, alors un grand merci à tous.

Tout à bien commencé grâce à l'accueil des étudiants du LGIT qui m'ont permis de m'intégrer rapidement, en particulier Clarisse, même si elle ne supportait plus mes crêpes vers la fin de sa thèse. Dès les premiers jours au LGIT, elle a fait preuve d'une grande gentillesse, et avec les autres de la bande j'ai passé de très bon moments, autant sous l'eau, que sur la neige, qu'en campagne.

La vie au LGIT est plus globalement facilitée par la bonne ambiance qui y règne, et plus particulièrement par l'efficacité et la gentillesse des personnes du secrétariat. Toujours disponibles, et se laissant si gentiment corrompre avec quelques crêpes et gâteaux, ils rendent tous les jours la vie plus facile, même quand après 3 ans de thèse on ne sait toujours pas remplir correctement un "ordre de mission".

Autre personne mythique (n'ayons pas peur des mots) du LGIT : Sarah, toujours un chocolat sous la main quand ça ne va pas. Heureusement qu'elle n'est jamais venue dans ma salle d'expérience, elle n'aurait pas survécu au bordel... et moi à sa réaction...

Au laboratoire, l'ambiance est agréable, mais cela va plus loin, l'entraide y est aussi quotidienne, ainsi je remercie les personnes qui m'ont, en particulier, donné un coup de main pour mes expériences : Marielle, la première à les avoir suivies; Rolland, je différencie très bien mon Swagelock de mon HIP à présent; Robert, on pourrait l'appeler Mc Gyver, toujours là pour résoudre les problèmes; Aloé, si elle était venue à l'AGU, elle y aurait échappé; Florent, et cela malgré la fin de sa thèse, remarquez, c'est aussi pour ça qu'il traînait au labo les weekends; Hugues, même s'il n'est pas resté longtemps au LGIT, il y a passé des weekends; Clotaire, aussi privé d'AGU, je lui ai donc aussi trouvé une occupation; Anthony, je peux te le dire à présent, tu as été le plus mauvais; Catherine, même salle expérimentale, elle ne pouvait pas y échapper; François, mon chef qui n'hésite pas à mettre les mains dans la graisse au silicone...

Plus généralement, je tiens à remercier d'autres personnes avec lesquelles j'ai travaillé, ou qui m'ont aidé sous quelques formes que ce soit : Etienne, mon chef et contact IFP; Delphine, pour les interminables analyses chimiques; Anne-Marie, pour son far breton (si, si, c'est important dans une thèse aussi); Corinne et Elisabeth, pour les mesures tomographiques; Caroline, pour les simulations géochimiques; Daniel et Caith pour leur aide sur Chess; Yuri, pour les cours sur les éléments finis; Sandrine et Elisabeth, pour leurs conseils éclairés; Sylvain pour son initiation à \LaTeX ; les étudiants du LGIT pour les coups mains en tous genres; les M2R qui m'ont accompagné au début de ma rédaction le soir et les weekends, et en particulier Lucile qui a eu une oreille attentive à mes soucis et préoccupations nocturnes; Dr Kaith qui m'a subit pendant la rédaction (promis je ne recommencerais pas), et plus encore; ManX et Novabis qui m'ont toujours offert leur hospitalité pendant mes séjours à Paris; Stèph et Solenn, pour les soirées technos histoire de ce changer les idées.

Il est généralement admis qu'une thèse expérimentale peut présenter des risques importants, mais sans préciser pour qui, ou quoi, ainsi, je te tiens à m'excuser auprès du faux-plafond

du laboratoire de tectonochimie, que mon expérience a malencontreusement transpercé à la veille des vacances de Noël 2005.

Pour en terminer d'un point de vue "professionnel", je tiens à remercier et à féliciter très amicalement mon chef au LGIT : François. Une présence et un accompagnement constant, aussi bien en France qu'à l'étranger, en semaine qu'en weekend, en français qu'en anglais, le jour que la nuit, par mail que téléphone,... sans lui, cette thèse n'aurait pas atteint 200 pages, en 3 ans.

Mais la vie ne se limite pas au 2ème étage de la maison des Géosciences, on peut aller faire un tour juste au-dessus, au LGCA. Du LGCA, je ne peux manquer de remercier nommément Shasa et Benoît qui m'ont le plus apporter personnellement. Tout cela à commencer au cours d'un stage de terrain de géologie, dur la géologie... L'ambiance au LGCA est différente de celle du LGIT mais tout aussi agréable, et très enrichissante, malgré les géologues... ;o)

J'approche de la fin en citant une grande phrase dite par le profil d'en face que tout le monde devrait avoir en tête comme leitmotiv : "l'important dans la vie c'est pas le boulot qu'on fait, mais bien d'être heureux!", le 17 janvier 2006 à 17h52 (heure d'arrivée du mail), Grenoble.

Pour terminer, pour ceux qui aurait l'idée de dévorer ces pages, je conseil plutôt un gâteau, voici par exemple la recette du financier (très apprécié pendant ma thèse) :

- 50 g de farine,
- 50 g de poudre d'amende,
- 150 g de sucre,
- 4 blancs d'oeuf,
- 75 g de beurre fondu,
- quelques gouttes d'essence d'amendes amers.

Cuisson : 20 minutes dans un **petit** plat à tarte, beurré et fariné.

Résumé

Les réservoirs géologiques soumis à l'injection de grandes quantités de CO_2 anthropogénique vont, sur le long terme, être l'objet d'instabilités chimiques et mécaniques pour lesquelles il n'y a que peu de données expérimentales actuellement.

Cette thèse, dont l'objectif est de mieux comprendre l'évolution des propriétés rhéologiques et de transferts dans ces réservoirs, repose sur des expériences de déformation uniaxiale pendant lesquelles des fluides à faible et forte pression partielle de CO_2 (jusqu'à 8 MPa) ont été injectés dans des échantillons de roches naturelles poreuses. Les expériences ont été menées dans deux cellules triaxiales permettant de contrôler, et de mesurer indépendamment les contraintes verticales et horizontales, la température, la composition et la pression du fluide injecté. Les déformations verticales d'échantillons de calcaire et d'un échantillon de grès ont ainsi été mesurées en continu, pendant plusieurs mois, avec une résolution sur les vitesses de déformation égale à 10^{-12} s^{-1} . Les fluides sortant des cellules triaxiales étaient continuellement échantillonnés, puis analysés, afin de quantifier les interactions fluide-roche.

Pour les échantillons de calcaire, l'injection de fluides à forte p_{CO_2} a induit des vitesses de déformation d'au moins 1,7 à 5 fois plus élevées qu'en présence de fluides à faible p_{CO_2} . Pour l'échantillon de grès, l'injection du fluide à forte p_{CO_2} n'a induit qu'une faible déformation, un ordre de grandeur plus faible que celle mesurée sur les échantillons de calcaire. L'accélération de la déformation des échantillons de calcaire en présence d'un fluide à forte p_{CO_2} est expliquée par une acidification du fluide injecté, induisant une augmentation importante de la solubilité et des cinétiques de réaction avec la calcite. Inversement, la faible déformation du grès est expliquée par la faible influence du CO_2 sur la solubilité et la réactivité du quartz. Une corrélation positive a, par ailleurs, été observée entre la vitesse de déformation et la vitesse d'écoulement du fluide.

Des mesures de tomographie à rayons X ont montré, pour chaque échantillon, une augmentation de la porosité du côté de l'entrée du fluide. Cette augmentation de la porosité est dépendante des compositions de la roche et du fluide. Des simulations par éléments finis dans le domaine élastique montrent aussi que l'hétérogénéité de la dissolution peut induire des concentrations de contrainte dans le milieu poreux.

Les déformations observées traduisent donc bien une possible évolution des propriétés rhéologiques et de transfert de certaines roches réservoir de CO_2 . L'évolution est principalement expliquée par un mécanisme de déformation par dissolution sous contrainte, prenant place, en parallèle, dans les pores de la roche, et au niveau des contacts entre les grains. Cette évolution est donc sensible à la nature des fluides et des roches et au contexte thermodynamique et structural.

Table des matières

Résumé	5
1 Le stockage géologique du CO₂	11
1.1 Le changement climatique	11
1.2 Le CO ₂ dans l'atmosphère	11
1.2.1 Augmentation du CO ₂ dans l'atmosphère	11
1.2.2 Conséquences du CO ₂ atmosphérique sur le climat	13
1.3 Réduction des émissions de CO ₂	14
1.3.1 Les gisements de pétrole	15
1.3.2 Les aquifères salins profonds	16
1.3.3 Les gisements de charbon	16
1.4 Essais industriels d'injection du CO ₂ dans des réservoirs géologiques	16
1.4.1 Le devenir du CO ₂	17
1.4.2 Les contraintes du stockage du CO ₂	18
1.5 Objectifs de la thèse	19
1.5.1 But de cette étude	19
1.5.2 Comment a été réalisée cette étude ?	20
1.5.3 Challenges techniques	20
2 Déformation des roches	21
2.1 Processus de déformation dans la croûte terrestre	21
2.2 L'injection de CO ₂ dans un aquifère	23
2.2.1 Mise en place du CO ₂	23
2.2.2 Piégeage du CO ₂	23
2.2.3 Influence du CO ₂ dissous	24
2.3 La dissolution sous contrainte	25
2.3.1 La dissolution sous contrainte dans la nature	25
2.3.2 Moteur thermodynamique de la dissolution sous contrainte	26
2.3.3 Les différents modèles de dissolution sous contrainte	28
2.3.4 Lois constitutives de déformation par dissolution sous contrainte	30
2.3.5 Expériences de compaction en présence de fluide	31
2.4 Réponse d'un système à une variation instantanée d'un paramètre	35
2.5 Instabilité de dissolution lors de l'injection d'un fluide réactif dans une roche poreuse	36
2.5.1 Développement des instabilités	36
2.5.2 Motif de dissolution - Géométrie d'un "wormhole"	37
2.5.3 Evolution de la composition chimique des fluides en sortie d'échantillon	38

2.6	Bilan des études déjà menées	39
3	Mise en place du protocole expérimental	41
3.1	Objectifs des expériences	42
3.2	Les techniques d'analyses	42
3.2.1	Composition des roches par spectrométrie de fluorescence X	42
3.2.2	Tomographie par rayons X	42
3.2.3	Mesure de surface BET et de porosimétrie Hg	43
3.2.4	Observations au microscope électronique	43
3.3	Les échantillons utilisés	43
3.3.1	Le calcaire des Estailades	43
3.3.2	Le calcaire de Lavoux	46
3.3.3	Le grès triasique de Villefranche-sur-Cher	47
3.4	Le dispositif expérimental	49
3.4.1	La contrainte de confinement	52
3.4.2	La température	52
3.4.3	Composition théorique des fluides injectés	53
3.4.4	L'injection des fluides	54
3.4.5	Les mesures de la déformation	57
3.4.6	La mesure des contraintes de confinement, de la pression du fluide et de la température	59
3.4.7	Difficulté de mesurer la perméabilité	61
3.4.8	Difficulté de mesurer le pH	61
3.4.9	Suivi de la composition du fluide	61
3.5	Paramètres des expériences	63
3.5.1	Le protocole expérimental	63
3.5.2	Echantillon n°1 de calcaire des Estailades	64
3.5.3	Echantillon n°3 de calcaire des Estailades	64
3.5.4	L'échantillon W526 de calcaire de Lavoux	64
3.5.5	L'échantillon W520 de calcaire de Lavoux	64
3.5.6	L'échantillon W516 de calcaire de Lavoux	65
3.5.7	L'échantillon W525 de calcaire de Lavoux	65
3.5.8	L'échantillon VR51-03 de grès	65
4	Déformations des échantillons	67
4.1	Déformation au début des expériences	68
4.1.1	Mise sous contrainte	68
4.1.2	Déformation en l'absence de fluide	68
4.2	Déformations instantanées lors de l'arrivée du fluide	69
4.2.1	Les déformations mesurées	69
4.2.2	Déformation d'origine chimique - Effets de différents paramètres	71
4.2.3	Mécanisme de déformation par croissance de fissures en régime sous critique ("subcritical cracks growth")	73
4.3	Déformations "régulières" des échantillons	74
4.3.1	L'échantillon n°1 de calcaire des Estailades	75
4.3.2	Echantillon n°3 de calcaire des Estailades	77
4.3.3	L'échantillon W526 de calcaire de Lavoux	78

4.3.4	L'échantillon W520 de calcaire de Lavoux	80
4.3.5	L'échantillon W516 de calcaire de Lavoux	81
4.3.6	L'échantillon W525 de calcaire de Lavoux	82
4.3.7	L'échantillon de grès	83
4.4	Influence de différents paramètres	87
4.4.1	Forte p_{CO_2} vs. faible p_{CO_2}	87
4.4.2	Effet du débit du fluide	87
5	Chimie des fluides - Evolution de la porosité	89
5.1	Composition théorique des fluides - Simulation numérique géochimique	89
5.1.1	Le code de spéciation CHESS	90
5.1.2	Paramètres des simulations	90
5.1.3	Echantillon n°1 de calcaire des Estailades	91
5.1.4	Les échantillons de calcaire de Lavoux et l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades	92
5.1.5	L'échantillon de grès	92
5.1.6	Effet de la p_{CO_2}	93
5.2	Résultats expérimentaux : composition du fluide après percolation dans les échantillons	95
5.2.1	Echantillon n°1 de calcaire des Estailades	95
5.2.2	Echantillon n°3 de calcaire des Estailades	97
5.2.3	Echantillon W520 de calcaire de Lavoux	98
5.2.4	Echantillon W526 de calcaire de Lavoux	99
5.2.5	Echantillon W516 de calcaire de Lavoux	101
5.2.6	Echantillon W525 de calcaire de Lavoux	101
5.2.7	Echantillon de grès	102
5.2.8	Conclusions sur les analyses de fluide	104
5.3	Evolution de la porosité	109
5.3.1	Les deux méthodes utilisées	109
5.3.2	Echantillon n°1 de calcaire des Estailades	110
5.3.3	Echantillons de calcaire de Lavoux	111
5.3.4	L'échantillon VR51-03 de grès	113
5.3.5	Conclusion sur l'évolution de la porosité	114
5.3.6	Influence de l'écart à l'équilibre	115
5.4	Simulations couplés chimie-transport sous CooRES	118
5.4.1	Principe de ce code - Objectifs des simulations	118
5.4.2	Géométrie - Maillage	118
5.4.3	Composition de la roche	119
5.4.4	Composition des fluides	119
5.4.5	Caractéristiques du modèle et conditions aux limites	120
5.4.6	Résultats des simulations	120
5.4.7	Conclusion sur la simulation avec CooRES	121
5.5	Synthèses des résultats sur la composition des fluides	123

6	Interprétation des résultats	125
6.1	Résumé et principaux résultats	125
6.1.1	Déformations instantanées :	125
6.1.2	Déformations à long terme :	126
6.1.3	Mécanismes de déformation	126
6.2	Observations au microscope électronique à balayage	128
6.2.1	Les échantillons	128
6.2.2	Les observations	128
7	Modélisation numérique d'une expérience	163
7.1	Objectif de la modélisation	163
7.2	Les simulations	164
7.3	Le maillage du domaine	164
7.4	Loi de comportement élastique	165
7.5	Conditions aux limites - Conditions initiales	166
7.6	Estimation des propriétés élastiques de la roche en fonction de la porosité	166
7.6.1	Les milieux effectifs	166
7.6.2	Milieu à deux composants	166
7.7	Résultats des simulations	169
7.7.1	Validité du code	169
7.7.2	Mise à l'équilibre, déformation initiale de l'échantillon	170
7.7.3	Deuxième étape : déformation de l'échantillon altéré	172
7.7.4	Effet des "wormholes" sur la déformation	173
7.8	Conclusion	176
8	Conclusion générale et perspectives	179
8.1	Conclusion générale	179
8.2	Déformation à l'échelle du réservoir	181
8.2.1	Conditions de pression et de température d'un site de stockage	181
8.2.2	Stockage dans un réservoir carbonaté	181
8.2.3	Stockage dans un réservoir gréseux	182
8.2.4	Conséquences positives pour le stockage du CO ₂	182
8.2.5	Changement d'échelle	183
8.2.6	Autres éléments importants pour le choix d'un réservoir	183
8.2.7	Déformation d'un réservoir	184
8.3	Perspectives	184
8.3.1	Amélioration et évolution des expériences	184
8.3.2	Influence des différents paramètres	184
8.3.3	Le développement industriel du stockage géologique du CO ₂	185
A	Notations	187
B	Le Nouveau Chapitre de la Thèse	189
	Bibliographie	201

Chapitre 1

Changement climatique - Pourquoi le stockage géologique du CO₂ ?

1.1 Le changement climatique

Il est établi que depuis plusieurs dizaines d'années le climat à la surface de la Terre change (GIEC, 2001b). Les causes de ce changement climatique sont diverses, d'une part, une origine naturelle avec principalement l'augmentation de la radiation solaire et l'augmentation des aérosols d'origine volcanique dans la stratosphère, et d'autre part, une origine anthropique avec l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre et des aérosols sulfatés dans l'atmosphère (Hegerl *et al.*, 1999; GIEC, 2001b). Ces différents mécanismes expliquent conjointement l'augmentation de la température mesurée depuis le début du XIX^{ème} siècle. Cependant, l'importance relative des mécanismes d'origine naturelle et humaine semble avoir évolué au cours de ce siècle. Des simulations effectuées par Tett *et al.* (1999) et Stott *et al.* (2001) indiquent que les phénomènes naturels peuvent expliquer la plus grande partie du réchauffement climatique du milieu du XX^{ème} siècle, mais que, depuis 50 ans, c'est l'augmentation anthropique des gaz à effet de serre qui est la cause principale de l'augmentation de la température moyenne à la surface de la Terre.

1.2 L'augmentation anthropique du CO₂ atmosphérique - Les conséquences sur le climat

1.2.1 Augmentation sans précédent de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère

A cause d'un système industriel et économique principalement fondé sur les énergies combustibles fossiles, les teneurs en gaz à effet de serre dans l'atmosphère, en particulier celle du dioxyde de carbone (CO₂), ont fortement augmenté depuis 1820. En l'an 2000, la quantité de CO₂ dans l'atmosphère était d'environ 370 ppm vol, soit une augmentation de 31% par rapport à 1750, avant le début de l'augmentation actuelle (GIEC, 2001b). D'après les prévisions les plus optimistes du GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat), la concentration atmosphérique de CO₂ attendra au minimum 550 ppm en 2100, soit une augmentation de près de 100% en moins de 300 ans (Figure 1.1).

L'augmentation de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère est d'autant plus remarquable que, pendant les 420 000 dernières années de l'histoire de la Terre, une concentration

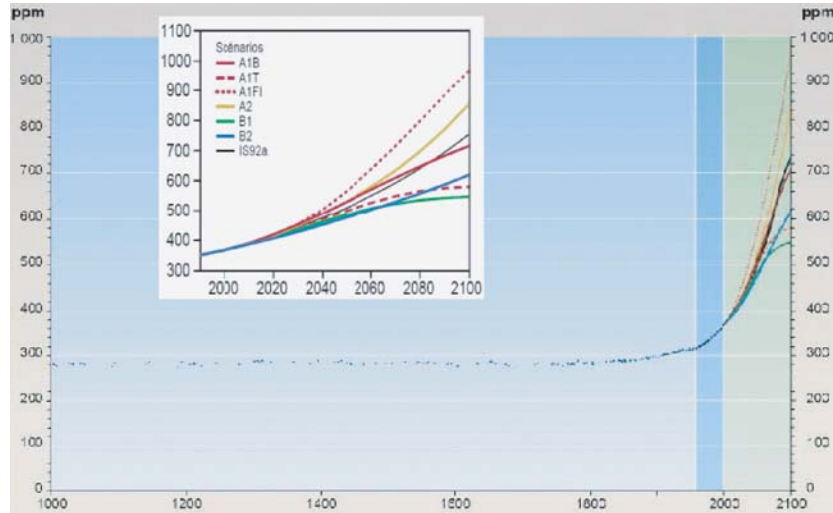


Figure 1.1: Evolution de la concentration atmosphérique de CO₂ entre les années 1000 et 2100 (GIEC, 2001c). De 1000 à 2000, les concentrations sont obtenues à partir de carottes glaciaires puis de mesures directes. Au-delà de l'année 2000, les projections sont basées sur les six scénarios du RSSE (Rapport Spécial sur les Scénarios d'Emission) et IS92a du GIEC. Le scénario le plus optimiste prédit une concentration de CO₂ en 2100 d'environ 550 ppm. Cependant, si l'utilisation des énergies fossiles continue comme aujourd'hui, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère pourrait atteindre 1000 ppm à cette date.

supérieure à 300 ppm n'a jamais été atteinte (Petit *et al.*, 1999) (Figure 1.2), ni même probablement au cours des 20 millions d'années précédentes (GIEC, 2001c).

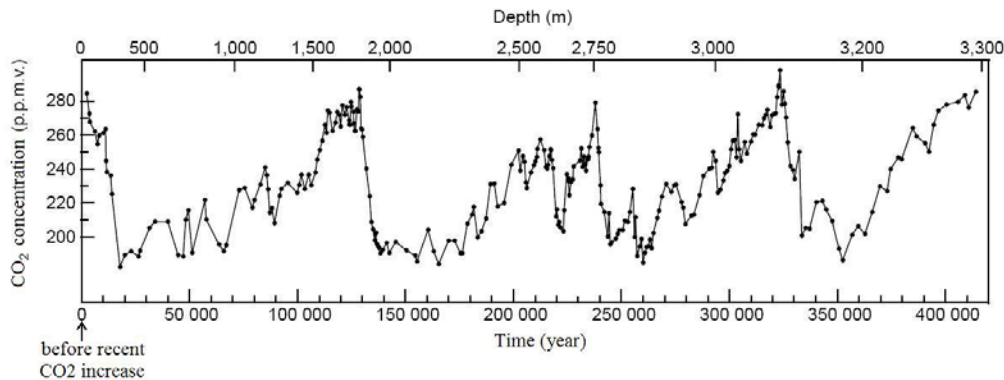


Figure 1.2: Evolution de la concentration atmosphérique de CO₂ au cours des 420 000 dernières années. La concentration actuelle de CO₂ dans l'atmosphère n'a jamais été atteinte pendant cette partie de l'Histoire de la Terre. Les données ont été mesurées indirectement sur des carottes de glace de Vostok au pôle Sud par Petit *et al.* (1999), l'année est reliée à la profondeur.

Le CO₂ n'est pas dangereux en lui-même pour la santé de l'Homme, sauf à très forte concentration : dans l'atmosphère, sa concentration pourrait atteindre 10 000 ppm sans poser de problème sanitaire (Benson, 2004). Cependant, depuis quelques dizaines d'années, il participe fortement au changement climatique, dont les conséquences pour l'Homme sont significatives, et dont les effets vont continuer de croître.

1.2.2 Les conséquences de l'augmentation de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère

La présence des gaz à effet de serre dans l'atmosphère est indispensable pour la vie sur Terre. Sans gaz à effet de serre, la température moyenne annuelle à la surface de la Terre serait de -18°C, au lieu des 15°C actuel. Les gaz à effet de serre ont été prépondérants pour permettre les conditions nécessaires à l'apparition de la vie sur Terre. Une température de 15°C est la température d'équilibre entre le rayonnement reçus par la Terre du soleil, et le rayonnement infrarouge émis par la Terre vers l'espace. Les gaz à effet de serre contenus dans l'atmosphère interviennent dans cet équilibre en réfléchissant une partie du rayonnement infrarouge vers la surface de la Terre, ce qui augmente ainsi la température. Les principaux gaz à effet de serre sont la vapeur d'eau (H₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O), l'ozone troposphérique (O₃), ainsi que les CFC¹, les HFC², les PFC³, molécules uniquement issues de l'activité humaine.

L'accroissement brutal de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère modifie aujourd'hui rapidement l'équilibre établi. La température moyenne à la surface de la Terre a augmenté de +0,6°C±0,2°C au cours du XX^{ème} siècle (GIEC, 2001c). Même si l'augmentation de la température moyenne paraît faible, elle induit cependant des épisodes extrêmes plus fréquents et de plus grande ampleur. L'été 2003 a ainsi été la période la plus chaude depuis 1873 (+4°C sur les températures extrêmes). Mais les événements extrêmes ne se limitent pas à la température, la répartition, la fréquence, et l'intensité des précipitations sont également modifiées ; les inondations sont plus dramatiques, et les sécheresses plus longues ; les ouragans sont aussi plus fréquents et plus puissants. L'augmentation de la température influe aussi sur les océans, dont le niveau a augmenté de 10 à 20 cm au cours du XX^{ème} siècle suite au recul des glaciers, à la diminution des calottes glaciaires et à la dilatation thermique de l'eau. Les écosystèmes sont également perturbés : déplacement des zones géographiques, modification des habitudes de reproduction et de migration, ... (Figure 1.3, d'après GIEC (2001a)).

Comme le suggère le GIEC, afin de limiter les conséquences sur l'environnement et sur l'Homme, il convient de réduire rapidement les rejets de CO₂ dans l'atmosphère. Pour cela, de nombreuses solutions sont possible : les économies d'énergie, l'amélioration de l'efficacité énergétique, l'utilisation d'énergies renouvelables, augmentation des puits biologiques de carbone, le piégeage et le stockage géologique du CO₂, l'utilisation d'énergies avec peu de carbone, ...

¹chlorofluorocarbones

²hydrofluorocarbures

³perfluorocarbures

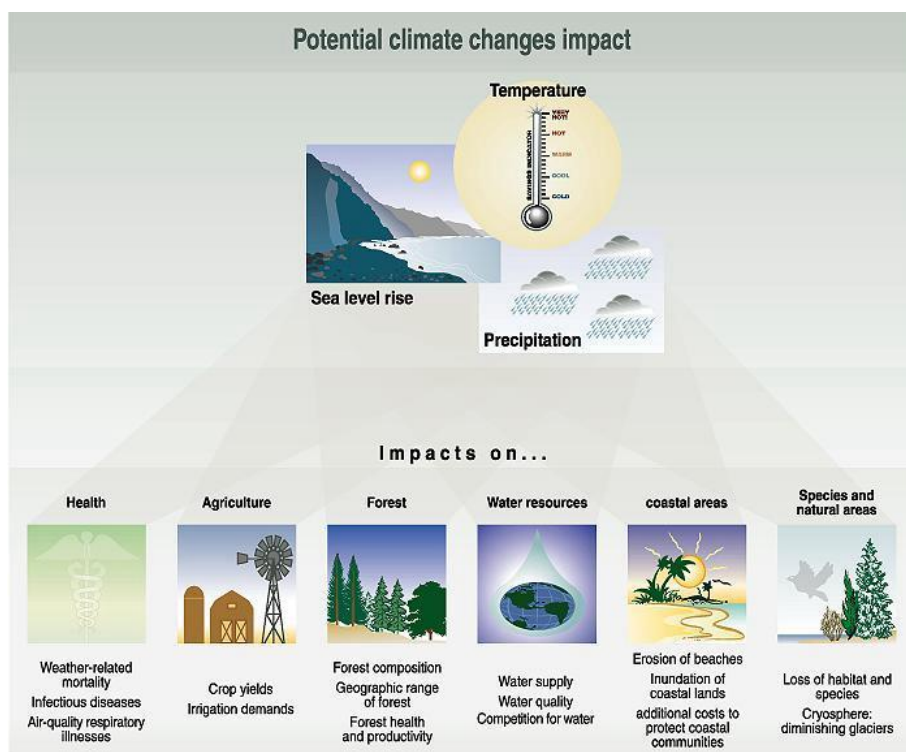


Figure 1.3: Schéma des conséquences potentielles du changement climatique pour l'Homme, à partir de (GIEC, 2001c).

1.3 La réduction des émissions de CO₂ - Le stockage géologique du CO₂

Parmi toutes les possibilités de réduction des émissions de gaz à effet de serre, le piégeage et le stockage géologique du CO₂ est considéré aujourd'hui comme une solution efficace, et viable économiquement. Il offre une certaine souplesse dans sa mise en place et son impact sur les écosystèmes est a priori faible. Cependant, il est évident que le piégeage et le stockage géologique du CO₂ ne résoudra pas, à lui seul, le problème de l'augmentation de CO₂ dans l'atmosphère (Pacala et Socolow, 2004).

Le piégeage et le stockage géologique du CO₂ est un processus qui consiste à isoler le CO₂ produit dans des unités industrielles, à le comprimer, à le transporter dans un lieu de stockage, et à l'isoler de l'atmosphère dans une formation géologique profonde (GIEC, 2005). Une fois en place, divers processus physiques (barrières hydrauliques, dissolution dans les eaux de formation, ...) et chimique (précipitation minérale, ...) permettront de piéger le CO₂ durablement, et ainsi éviter qu'il contribue à accroître l'effet de serre. Les formations géologiques profondes offrent de grandes capacités de stockage. Les estimations sur les quantités de CO₂ séquestrables sont de 1000 à 10000 GtC (1 GtC = 1 milliard de tonnes de carbone) (Herzog et Golomg, 2004) à comparer aux émissions de CO₂ en 2000 : environ 6 GtC (23,5 GtCO₂) (GIEC, 2001b). De plus, les réservoirs géologiques potentiels sont relativement bien répartis à la surface de la Terre, et de nombreux aspects technologiques nécessaires ont déjà été testés, notamment par l'industrie pétrolière et gazière.

Par ailleurs, de nombreux gisements naturels de CO₂ existent, prouvant ainsi que, dans des conditions géologiques favorables, le CO₂ peut être retenu sous la surface de la Terre pendant

des durées géologiques (Stevens *et al.*, 2001; Duclert *et al.*, 2003).

Comme l'illustre la Figure 1.4, plusieurs types de formations géologiques sont plus particulièrement concernées par le stockage géologique du CO₂ : les gisements d'hydrocarbures déplétés ou en cours d'exploitation, les aquifères salins profonds ou les gisements de charbon non exploitables.

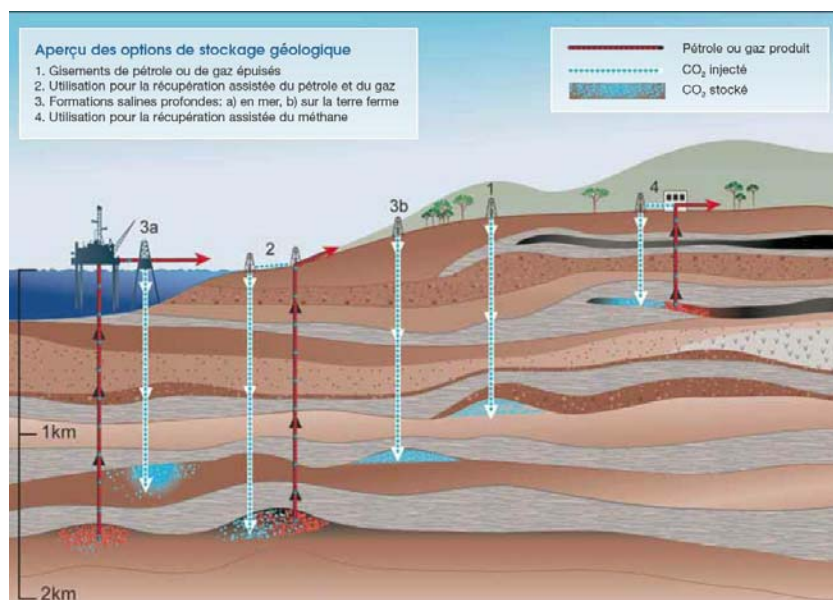


Figure 1.4 : Schéma des différentes possibilités de stockage géologique du CO₂. Le CO₂ pourra être stocké dans des gisements de pétrole ou de gaz (épuisés ou en cours d'exploitation avec la récupération assistée des hydrocarbures), dans des aquifères salins profonds ou dans des gisements de charbon non exploitables (avec la récupération assistée du méthane) (GIEC, 2005).

1.3.1 Les gisements de pétrole

Aujourd'hui, l'injection de CO₂ dans des réservoirs pétroliers est très pratiquée afin d'améliorer la récupération des hydrocarbures qu'il contiennent, mais peu d'attention est portée au devenir du CO₂ après l'injection. Le stockage du CO₂ dans un gisement de pétrole consiste à optimiser la quantité de CO₂ injecté, et à s'assurer que le gaz injecté a une efficacité maximale pour mobiliser l'huile en place. En effet, grâce à la dissolution d'une partie du CO₂ dans l'huile, sa viscosité diminue et son extraction est facilitée. En plus du bénéfice pour la réduction des émissions de CO₂, ce type de stockage permet de réduire les coûts de stockage grâce au pétrole récupéré. Par ailleurs, les gisements d'hydrocarbures ont, a priori, une grande efficacité de confinement grâce à la présence de couvertures géologiques peu perméables. Ce sont ces mêmes couvertures qui ont permis de piéger les hydrocarbures durant des millions d'années. Cependant, l'exploitation d'un gisement peut aussi induire des effets mécaniques et réduire les capacités de confinement d'un réservoir, et par ailleurs, avec les puits d'exploitation, créer des zones potentiellement fragiles entre le réservoir et la surface (Gasda *et al.*, 2004; Nordbotten *et al.*, 2005).

Aujourd'hui, grâce à une très bonne connaissance de ce genre de structure, et par l'intérêt économique que cela représente, l'injection du CO₂ dans des gisements de pétrole offre, à court terme, de nombreuses possibilités de stockage.

1.3.2 Les aquifères salins profonds

Les aquifères salins profonds contiennent des eaux trop salées pour la consommation humaine ainsi que pour l'irrigation. Ce type de réservoir offre un double avantage : leur capacité de stockage est au moins équivalente à celle des gisements d'hydrocarbures, mais elle est probablement jusqu'à 10 fois plus importante (GIEC, 2005), et leur répartition géographique est beaucoup plus homogène à l'échelle de la Terre. Ces deux atouts permettraient ainsi une plus grande souplesse dans l'utilisation de ce type de formation géologique comme site de stockage.

Aujourd'hui, la principale difficulté réside dans le fait que ces structures ont peu été étudiées jusqu'à présent, ce qui peut poser problème car elles n'offrent pas, a priori, les mêmes qualités de confinement que les gisements d'hydrocarbures.

Dans cette étude nous nous intéresserons plus particulièrement à ce type de réservoir pour le stockage.

1.3.3 Les gisements de charbon

Les formations de charbon offrent aussi des possibilités de stockage pour le CO₂, mais les estimations sur les quantités de CO₂ stockables sont largement inférieures à celles des deux formations évoquées précédemment.

Dans ce type de formation, le CO₂ serait stocké en remplacement du méthane ou des autres gaz initialement adsorbés au charbon. Le stockage dans de telles structures présente l'avantage de pouvoir être éventuellement associé à la récupération du méthane, permettant ainsi de réduire le coût du stockage.

Afin de mobiliser la plus grande surface de réaction pour le CO₂, ainsi que pour faciliter l'injection du CO₂, il est en général envisager de fracturer les réservoir.

1.4 Essais industriels d'injection du CO₂ dans des réservoirs géologiques

Dans le cadre de différents projets commerciaux, l'injection de CO₂ dans des aquifères salins profonds a déjà commencé depuis plusieurs années. Le projet le plus connu prend place à Sleipner, en Norvège, et s'est accompagné du projet de R&D européen SACS (Saline Aquifer CO₂ Storage) (Baklid *et al.*, 1996; Arts *et al.*, 2000; Gale *et al.*, 2001; Chadwick *et al.*, 2002; Johnson et Nitao, 2002), et de divers autres projets de l'Union Européenne par la suite. Sur le site de Sleipner, le CO₂ naturellement contenu dans un gisement de gaz naturel, est directement séparé et injecté dans un aquifère gréseux situé entre 800 et 1000 m sous le fond de la mer du Nord, dans l'aquifère d'Utsira (Figure 1.5).

A cette profondeur, le CO₂ est sous forme supercritique, avec une densité proche de 700 kg.m³, ce qui permet de stocker des quantités massives de gaz dans un volume relativement restreint (Figure 1.6 d'après Williamson *et al.* (2001)).

Un autre essai d'injection est actuellement en cours au Canada dans le cadre du projet Weyburn Enhanced Oil Recovery Project, qui consiste à stocker le CO₂ tout en améliorant la récupération du pétrole contenu dans le champ de Weyburn. Environ 20 million de tonne de CO₂ seront injecté en 20-25 ans (Moberg, 2001; Whittaker et Rostrom, 2002; Preston *et al.*, 2005; Emberley *et al.*, 2005). Dans ce cas, le réservoir est carbonaté. D'autres projets de stockage dans des formations salines sont également en cours en Algérie, aux USA, en Australie, etc. (IPCC, 2005).

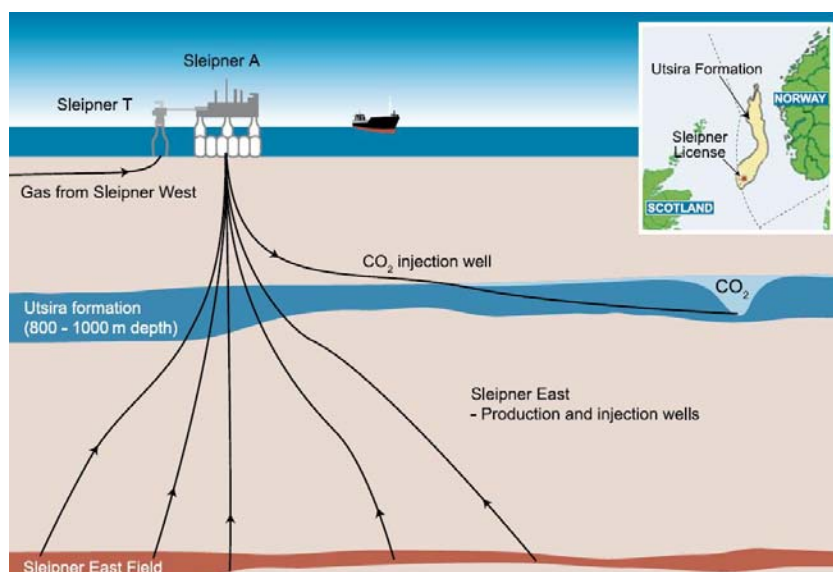


Figure 1.5: Schéma du site de Sleipner situé au large des côtes norvégiennes, où le CO₂ naturellement contenu dans le gisement de gaz naturel de Sleipner est directement réinjecté dans l'aquifère d'Utsira. Depuis 1996, dans le cadre du projet SACS près d'un million de tonnes de CO₂ sont ainsi injectées chaque année *IPCC (2005)*.

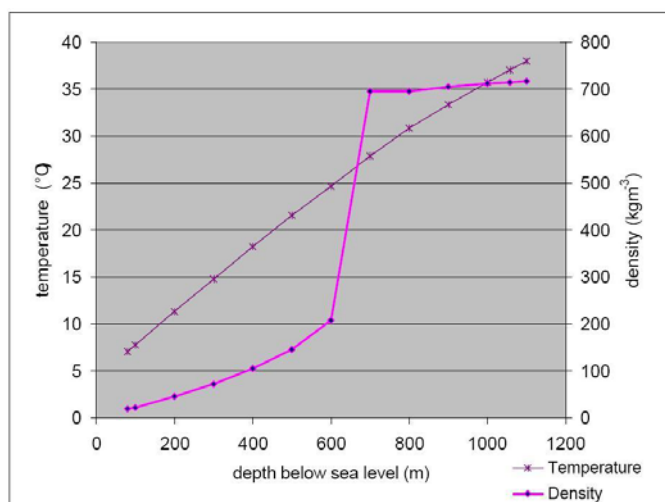


Figure 1.6: Densité du CO₂ dans l'aquifère d'Utsira en Mer du Nord, en fonction de la température et de la profondeur, d'après *Williamson et al. (2001)*.

Ces différents projets s'accompagnent, en particulier, de campagnes intensives de monitoring pour suivre l'évolution du CO₂ injecté. Des études plus complètes peuvent aussi prendre place afin d'étudier l'évolution mécanique de la roche ou chimique des fluides en place.

1.4.1 Le devenir du CO₂

Aujourd'hui, une certaine incertitude demeure sur le devenir, à long terme, du CO₂ une fois en place dans une formation géologique.

Deux grandes étapes sont à distinguer dans la vie d'un site géologique choisi pour la séquestration du CO₂ : (1) la période d'injection proprement dite, de quelques dizaines d'années et, (2) l'étape postérieure à l'injection, dont la durée est de quelques milliers d'années au moins.

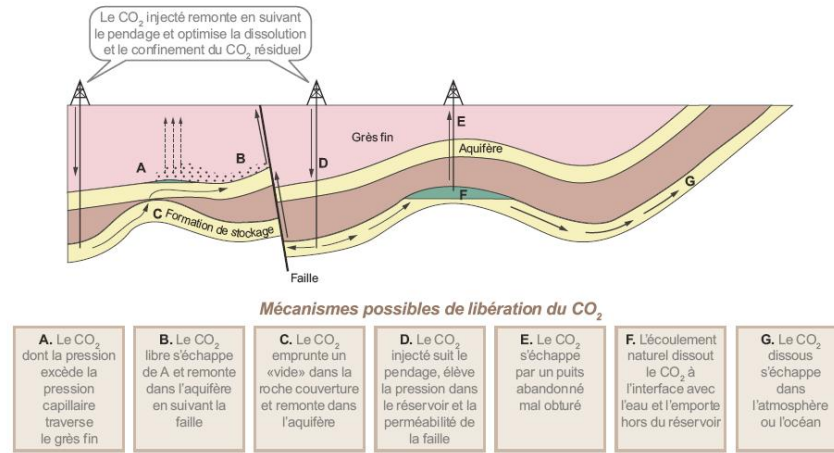


Figure 1.7: Schéma de l'injection, de la migration et des fuites potentielles de CO₂ vers la surface. Les fuites peuvent s'effectuer par l'intermédiaire d'objets naturels comme les failles, ou le long de forages abandonnés mal scellés (GIEC, 2005).

Pendant la première étape, le CO₂ est injecté dans la formation géologique, où il forme un “panache” (ou “bulle”) mobile. Après l'arrêt de l'injection, le panache continue de se déplacer et interagit avec la formation qui la contient, c'est-à-dire une interaction entre la roche, le CO₂ et les autres fluides en place.

Afin de prédire le comportement chimique et mécanique d'un réservoir lors de la séquestration du CO₂, les deux grandes étapes doivent être étudiées séparément. En effet, les phénomènes physiques et la durée sur laquelle ils sont à considérer sont propres à chacune. Ainsi, pendant l'injection, la dynamique des fluides constitue le processus dominant, tandis qu'après l'injection, la part du CO₂ dissous dans l'eau augmentant, les interactions eau-minéraux auront tendance à être plus importantes, en particulier dans un contexte où les déplacements de fluide deviennent faibles.

1.4.2 Les contraintes du stockage du CO₂

Avant d'envisager à grande échelle le stockage géologique du CO₂, le maximum de précautions doivent être prises afin de s'assurer de l'efficacité et de la pérennité des sites de stockage après l'injection du CO₂. L'efficacité d'un site de stockage dépend de sa capacité à contenir efficacement le CO₂ injecté, sur des centaines et même des milliers d'années. Même si des fuites de CO₂ sont acceptables, elles doivent être inférieures à 1% de la quantité totale de CO₂ stockée pour que le stockage reste économiquement intéressant et soit efficace pour réduire l'augmentation de l'effet de serre (Hepple et Benson, 2002; IPCC, 2005).

Des risques variés pèsent sur l'efficacité d'un stockage tout au long de sa durée. Les possibilités de fuite sont diverses, via des objets naturels comme des failles ou des fractures, ou favorisées par des ouvrages comme des forages abandonnés mal obturés traversant la formation géologique concernée (Zhang *et al.*, 2004; Celia *et al.*, 2005; GIEC, 2005) (Figure 1.7).

Afin de mieux anticiper le devenir du CO₂ dans une formation géologique de nombreux outils de simulation numérique existent. Ces simulations numériques ont des objectifs différents : détermination de l'évolution chimique du réservoir et des fluides (dissolution, précipitation, ...), évolution mécanique du réservoir (dilatation, fracturation, ...), écoulement des fluides (monophasique, biphasique, effet gravitaire, ...), ... Certaines simulations permettent de prendre

en compte plusieurs phénomènes en même temps, et ainsi d'évaluer comment ils interagissent les uns sur les autres.

Le développement de tels outils est indispensable pour aider à prédire et à anticiper le devenir du CO₂ en place. Cependant, aussi complets qu'ils puissent être, ces outils laissent apparaître les difficultés qui existent pour reproduire et prédire, à l'échelle du réservoir, les processus couplés prenant place dans le contexte du stockage géologique du CO₂, en particulier pour des durées de plusieurs milliers d'années.

1.5 Objectifs de la thèse

La problématique du stockage géologique du CO₂ est récente et les applications industrielles vont se développer rapidement, en témoignent les nombreux projets pilotes d'injections de CO₂, les projets de recherche liés à ces sites pilotes, les ouvertures de bourses au CO₂ dans les plus grandes places financières... L'étude du comportement du CO₂ et des interactions entre les fluides et les roches réservoirs nécessite donc un effort substantiel d'expérimentation en laboratoire et de modélisation numérique. Ces recherches doivent être menées en considérant à la fois des processus à court terme (pendant les années d'injection), et les processus à long terme, pendant les centaines et les milliers d'années où le CO₂ doit rester isolé de la surface.

1.5.1 But de cette étude

Une fois le CO₂ en place, se pose le problème de la stabilité des roches le contenant. Or, les roches sous contrainte se déforment naturellement en présence de fluides. Les déformations résultent de réactions chimiques entre les fluides en place, et les minéraux constitutifs des roches.

Après l'injection, la bulle de CO₂ va progressivement se dissoudre dans l'eau initialement en place. La dissolution d'une partie du CO₂, modifiant les équilibres chimiques, est susceptible d'accélérer les processus de déformation. A long terme, ces déformations modifieront les capacités de stockage et de confinement des roches contenant le CO₂. Ainsi, avant d'envisager le stockage de grandes quantités de CO₂ dans des réservoirs géologiques, il est important d'évaluer l'effet du CO₂ sur les mécanismes de déformation.

Dans la croûte supérieure, le principal mécanisme de déformation couplant chimie et déformation mécanique est la dissolution sous contrainte. Ce mécanisme induit une compaction de la roche, qui peut même s'effondrer sur elle-même si la dissolution est intense. Même si ce processus de déformation est relativement lent, il prend toute son importance sur des échelles de temps de quelques centaines à quelques milliers d'années.

Comme il n'existe pas dans la littérature de données sur ce mécanisme de déformation dans le contexte du stockage géologique du CO₂, il convient d'en acquérir par des expériences de laboratoire. Cette thèse a pour objectif de mettre en place un protocole expérimental permettant d'évaluer l'effet du CO₂ sur la déformation à long terme de roches réservoirs dans les conditions du stockage. Plus particulièrement, il s'agit d'évaluer l'effet de l'augmentation de la pression partielle de CO₂ d'un fluide sur les interactions fluide-roche, et leurs conséquences sur la vitesse de déformation de la roche.

Les données obtenues permettront d'améliorer les modèles visant à reproduire le comportement du CO₂ une fois en place, et ainsi d'aboutir à des recommandations sur le choix des sites de stockage ou sur la manière de piéger le CO₂.

1.5.2 Comment a été réalisée cette étude ?

Cette étude doit à la fois évaluer les interactions fluide-roche, ainsi que leurs conséquences en termes de déformation, le tout dans le contexte du stockage géologique du CO₂. Trois contraintes ont été respectées : (1) reproduire en laboratoire les conditions à long terme du stockage géologique du CO₂, (2) suivre l'évolution de la composition chimique des fluides, et (3) mesurer la déformation de la roche.

Pour cela, une expérience unique de percolation sous contrainte a été mise en place permettant de suivre en continu la composition des fluides injectés au travers d'échantillons de roche, tout en mesurant leur déformation, dans des conditions de contrainte et de température proches de celles du stockage géologique du CO₂.

Les expériences ont été menées sur des échantillons de roche réservoir naturelle, dans des cellules triaxiales, à des contraintes et une température similaires à celles présentes dans les réservoirs. Des fluides, initialement saturés en CO₂, ont été injectés dans des échantillons. Le débit des fluides a été choisi pour correspondre à la vitesse naturelle des aquifères. Au cours de l'injection, la composition chimique du fluide était régulièrement analysée. Simultanément, des capteurs de déplacement mesuraient la déformation verticale des échantillons à une résolution sub-micrométrique.

Par ailleurs, des examens complémentaires (tomographie par rayons X, micro-tomographie, microscopie, ...) ont apporté des renseignements pour mieux caractériser les processus mis en jeu. Des modélisations géochimiques ont également aidé à l'interprétation des résultats, et mis en évidence les difficultés à reproduire les expériences.

1.5.3 Challenges techniques

Les difficultés de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, travailler sur des échantillons naturels implique que les échantillons présentent des hétérogénéités qui influencent la déformation. Dans les mêmes conditions expérimentales, des échantillons provenant d'une même couche géologique peuvent se déformer différemment. De plus, comme les échantillons sont déjà consolidés (ayant déjà subits un chargement), les vitesses de déformation sont plus lentes qu'avec des échantillons artificiels (aggrégats de grains).

Les expériences ont été menées pendant plusieurs mois consécutifs pour chaque échantillon. Pendant toute la durée des expériences, les contraintes, la température, la pression du fluide, et son débit doivent être contrôlées, et mesurées précisément.

Une fois en place, la pression du CO₂ sera celle de la pression hydrostatique dans le réservoir. Le protocole expérimental mis en place permet l'injection en continu de fluides avec des pressions partielles de CO₂ jusqu'à 8 MPa, ce qui n'avait pas encore été fait.

Etant donné la lenteur des mécanismes de déformation, et la longue durée des expériences, un système adéquat a dû être mis en place pour mesurer les déformations. Grâce à des capteurs ayant une résolution sub-micrométrique, de très faibles vitesses de déformation (jusqu'à $1 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$) ont été mesurées dans les différentes conditions des expériences.

On montre ainsi que le principal effet du CO₂ à long terme est d'accélérer la déformation de la roche réservoir.

Chapitre 2

Déformation des roches dans la croûte - Dissolution sous contrainte

2.1 Processus de déformation dans la croûte terrestre

Le comportement mécanique de la lithosphère est un sujet de débats continus et souvent animés dans la communauté des Sciences de la Terre, en particulier parce que les propriétés mécaniques des roches contrôlent la répartition spatiale et temporelle des contraintes.

La lithosphère est la fine couche solide “froide” de la partie externe de la Terre, représentant 2 à 4 % du rayon terrestre. Elle est divisée en plaques, qui se déplacent les unes par rapport aux autres, et se déforment principalement à leurs jonctions. Sur 15-20 km de profondeur, la croûte, partie supérieure de la lithosphère, se comporte globalement de manière élastique. Cependant, plus localement, le comportement des roches varie en fonction des conditions plus spécifiques dans lesquelles elles se trouvent. La croûte peut ainsi se déformer de manière rapide et cassante, lors des tremblements de terre, ou de manière lente et ductile, lors de la formation de plis. L’existence d’une frontière entre déformation fragile et déformation ductile est largement débattu, et dépend principalement des conditions de température, de contrainte et de la vitesse de déformation ([Turcotte et Schubert, 2002](#)). Ces deux grands comportements mécaniques (cassant et ductile) sont décrits par des lois constitutives qui rendent compte d’un comportement moyen du solide. Ces lois constitutives intègrent en réalité plusieurs mécanismes microscopiques de déformation qu’il est indispensable d’identifier afin de quantifier une cinétique des déformations.

Dans les premiers kilomètres de la croûte, les roches sont constituées de grains qui forment des assemblages plus ou moins cohésifs dont les mécanismes de déformation sont compliqués. En effet, les matériaux granulaires peuvent se déformer par de nombreux mécanismes agissant ensemble (Figure 2.1). Les conséquences de ces mécanismes, en termes de déformation, peuvent être très différentes, voire opposées : dilatation ou compaction. La mise en place de ces mécanismes de déformation est contrôlée par les conditions de température, de contrainte, de pression du fluide, de l’activité chimique des phases présentes, des sollicitations, ... Ces mécanismes incluent la fracturation des grains au niveau des contacts, la dissolution sous contrainte, la déformation plastique par le mouvement de dislocations, le glissement des grains les uns contre les autres, etc.

Ces mécanismes de déformation se différencient par les forces thermodynamiques impliquées (différence de potentiel chimique le long d’une surface mouillée, concentration d’énergie élastique sur des aspérités de surface, dépendance de la solubilité du solide vis-à-vis de la

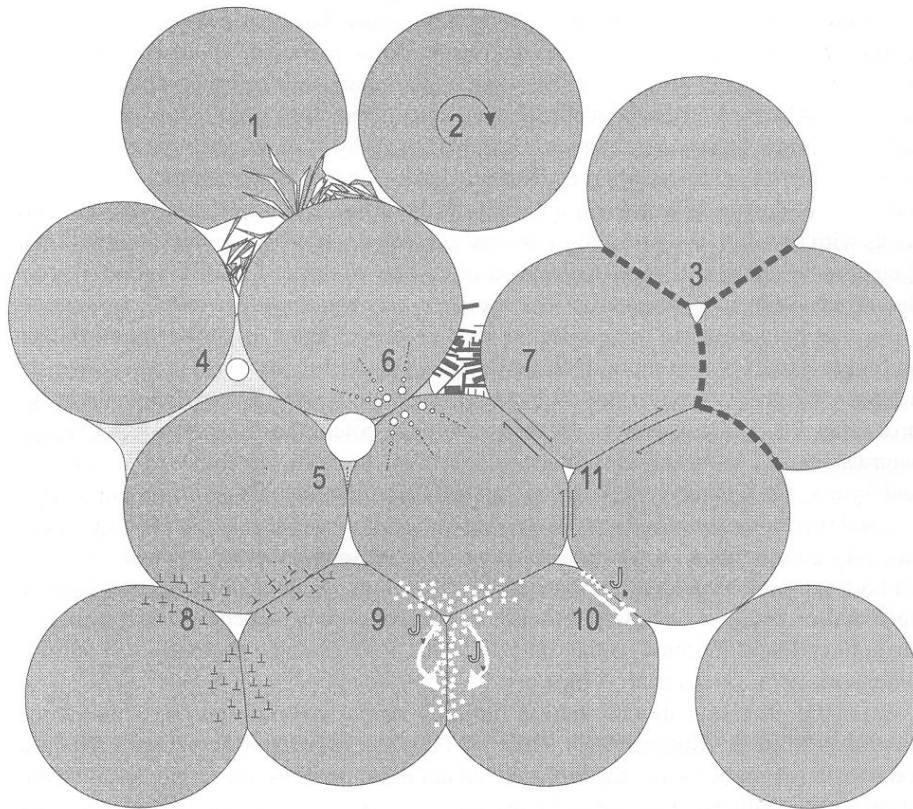


Figure 15.1. Densification of granular minerals may proceed by a variety of processes depending on the temperature, pressure, applied stress, and chemical fugacities of the phases present. Mechanisms include: 1. fracturing at Hertzian contacts; 2. grain rearrangement by frictional sliding; 3. pressure solution; 4. cementation with distant source; 5. healing via solution transfer with local cement source; 6. crack healing; 7. metamorphic reactions; 8. crystal plasticity via dislocation motion; 9. lattice diffusion; 10. grain boundary diffusion; 11. grain boundary sliding. Mechanisms 1–6 may occur at temperatures $< 0.3 \times T_{\text{melting}}$; mechanisms 3–6 operate when solvent pore fluids are present; mechanisms 8–10 may operate at extremely low strain rates or at relatively high homologous temperatures.

Figure 2.1: Illustrations des différents mécanismes de déformation qui peuvent prendre place dans la croûte, d'après [Evans et al. \(1999\)](#).

contrainte normale, ...), ou par la dépendance de la vitesse de déformation envers différents paramètres de la déformation conduisant à des déformations par transferts de matière (forte dépendance de la contrainte : déformation cataclastique ; forte dépendance sur la température : déformation plastique, ...), ou encore par la réponse en termes de déformation de la roche (augmentation ou diminution du volume, déformation localisé ou uniforme, ...).

Le rôle des fluides est important lors du cycle sismique car les processus associés à la présence de fluide ont des constantes de temps similaires aux durées entre deux séismes majeurs. Les fluides peuvent aussi bien contribuer au déclenchement de séismes (avec l'augmentation de la pression hydrostatique interstitielle), qu'augmenter la rigidité de la faille pendant la période intersismique. Dans les deux situations, l'interaction chimique et/ou mécanique du fluide avec les roches influence le comportement mécanique de la structure.

Dans la croûte, la présence et le rôle des fluides dans les mécanismes de déformation sont particulièrement importants, car ils induisent, entre autres, des réactions chimiques entre les fluides et les roches. Ces interactions chimiques vont alors contrôler la vitesse de déformation de la roche, ainsi que l'évolution de ses propriétés mécaniques, pétrophysiques au cours de la

déformation.

2.2 L'injection de CO₂ dans un aquifère

Dans cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes de déformation susceptibles d'avoir, à long terme, le plus d'importance dans le contexte particulier du stockage géologique du CO₂.

2.2.1 Mise en place du CO₂

Les données obtenues depuis 1996 dans le cadre de l'expérience d'injection massive de CO₂ dans le réservoir gréseux de Sleipner en Mer du Nord (Baklid *et al.*, 1996; Zweigel *et al.*, 2001) permettent d'avoir une idée plus précise du devenir du CO₂ après son injection dans une formation géologique. Pendant l'injection, une bulle de CO₂ s'est formée progressivement autour de la zone d'injection. Cette bulle de gaz a grandi et affecté un volume de plus en plus grand du réservoir. La mise en place du CO₂ pendant cette étape d'injection est fortement contrôlée par les hétérogénéités initiales du réservoir. En fonction des propriétés pétrophysiques du réservoir (perméabilité, porosité), le CO₂ peut affecter rapidement des zones très loin de la zone d'injection, où être bloqué dans des bras hydrauliquement morts. De plus le fort contraste de densité et de viscosité entre le gaz et le fluide induit des instabilités hydrodynamiques. Ces phénomènes sont importants parce qu'ils contrôlent le déplacement et donc la répartition du CO₂ dans le réservoir. La manière dont le CO₂ se répartit dans le réservoir conditionne l'importance relative des différents mécanismes de piégeage.

La pression d'injection et la gravité sont les moteurs de la mise en place du CO₂ dans le réservoir. Le CO₂, moins dense et moins visqueux que l'eau en place, remonte au sein du réservoir. La remontée du CO₂ s'arrête lorsque le gaz rencontre une formation géologique de faible perméabilité, qui forme alors la couverture du stockage. L'écoulement naturel de l'aquifère peut également intervenir dans la mise en place du CO₂, mais cet effet reste en général limité du fait de la lenteur des vitesses naturelles des fluides, quelques mètres par an au grand maximum.

2.2.2 Piégeage du CO₂

Le piégeage du CO₂ peut se faire sous trois formes : gaz, liquide et solide. A court et moyen terme, la plus grande partie du gaz sera stockée sous forme gazeuse (non miscible), au sein de la bulle de CO₂ formée au moment de l'injection. A la périphérie de cette bulle de CO₂, une petite partie du gaz pourra se dissoudre dans l'eau en place, piégeant ainsi le CO₂. La taille de la surface de contact et les interfaces eau-gaz contrôleront la quantité de CO₂ dissoute dans l'eau. Le stockage du CO₂ sous forme dissoute permet de piéger plus efficacement le CO₂ dans le réservoir. Contrairement au stockage sous forme gazeuse, le CO₂ ne risque plus de remonter vers la surface car la densité du mélange H₂O+CO₂ augmente de 2 à 3% avec la saturation en CO₂ (Garcia, 2001). Par ailleurs, le piégeage du CO₂ sous forme gazeuse impose la présence d'une couverture géologique imperméable pour bloquer le gaz dans le réservoir. La quantité de CO₂ dissoute dépendra de l'évolution spatiale et temporelle de la frontière entre le gaz et l'eau. Après la fin de l'injection, le déplacement du CO₂ ne se fera plus que sous l'effet de la gravité, et de l'écoulement naturel de l'aquifère. Le déplacement du CO₂ sera alors contrôlé par la structure du réservoir, en fonction de la perméabilité et de la forme des différentes

roches qui le compose. En fonction de la structure du réservoir, la surface affectée par le CO_2 sera donc plus ou moins importante. Plus la surface affectée par le CO_2 sera grande, et plus la quantité de CO_2 dissoute sera élevée (Johnson *et al.*, 2001). En comparaison avec un aquifère simplement constitué d'une couverture imperméable, un aquifère avec une structure stratifiée va retarder la remontée du CO_2 , et augmenter les échanges entre le gaz et l'eau de formation par augmentation de l'interface eau- CO_2 (Figure 2.2). Ainsi, pour des aquifères de même volume, un réservoir stratifié permettra de stocker jusqu'à quatre fois plus de CO_2 piégée sous forme dissoute que dans un aquifère avec une structure simple (Johnson *et al.*, 2001).

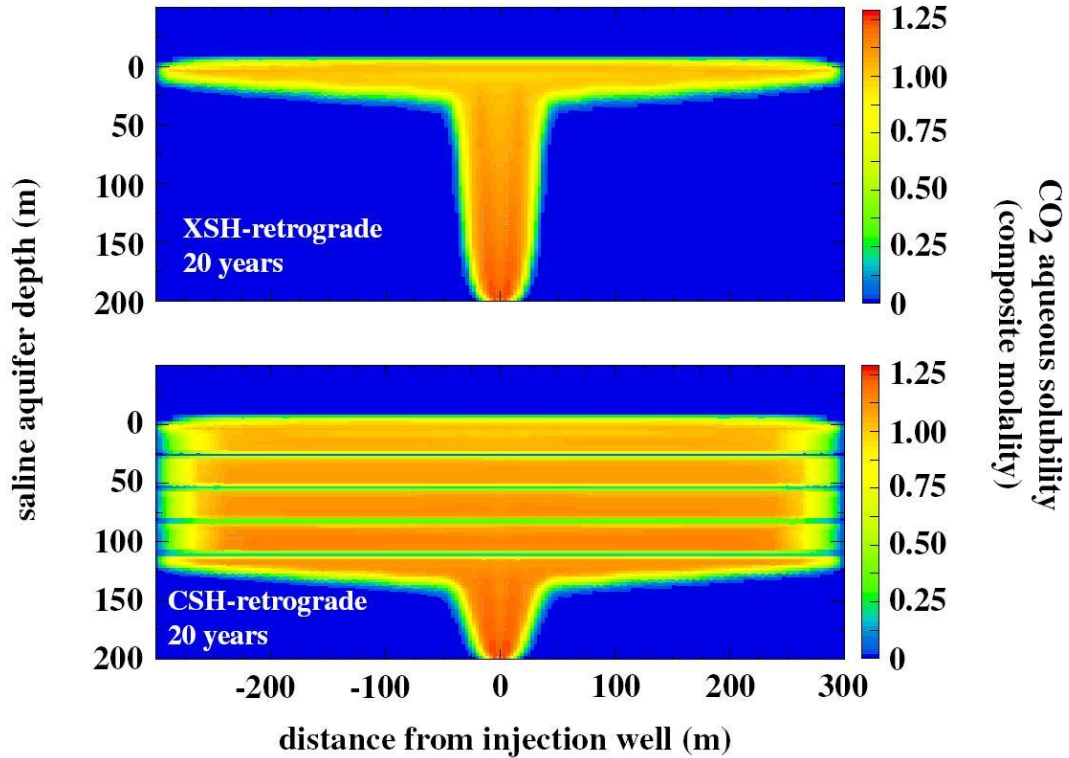


Figure 2.2: Représentation spatiale de la solubilité de l'aquifère vis-à-vis du CO_2 , 20 ans après la fin de l'injection, pour deux structures différentes de réservoir : un réservoir homogène (haut de la figure) et un réservoir stratifié (bas de la figure), d'après Johnson *et al.* (2001).

Le CO_2 peut également être piégé sous forme solide, en réagissant avec les minéraux constitutifs des roches réservoirs. Ce stockage est le plus performant, car une fois précipité, le CO_2 ne risque plus de rejoindre la surface, ni d'atteindre d'autres formations géologiques. Cependant, ce mécanisme nécessite des conditions chimiques particulières et les cinétiques des réactions peuvent être très lentes. Ce mécanisme de piégeage sous forme solide restera marginal par rapport aux deux autres, sauf dans le cas de roches riches en minéraux issus du volcanisme, où la présence de fortes teneurs en calcium, fer et magnésium (jusqu'à 10% en masse) pourrait justifier l'injection massive de CO_2 et son intégration dans des minéraux carbonatés.

2.2.3 Influence du CO_2 dissous

La dissolution d'une partie du CO_2 dans le fluide initialement en place va perturber les équilibres chimiques du système fluide-roche. L'augmentation de la réactivité du fluide et

de la solubilité de la roche va ainsi accélérer et amplifier les interactions chimiques, et donc potentiellement accélérer la vitesse de certains mécanismes de déformation mécano-chimiques, comme la dissolution sous contrainte. L'étude de cet effet est le principal objectif de cette thèse.

Sur plusieurs centaines ou milliers d'années la dissolution sous contrainte pourrait induire des déformations suffisantes pour diminuer significativement les capacités de stockage d'un réservoir géologique par compaction et réduction de la porosité. De plus, la déformation du réservoir sera hétérogène, dépendante des propriétés chimiques et physiques des roches et de la présence, ou non, de CO_2 . Ainsi, suite à la déformation différentielle de certaines parties du réservoir, des fractures pourraient nucléer ou être réactivées, facilitant ainsi les fuites de CO_2 vers d'autres formations géologiques, ou vers la surface.

Dans la suite de ce chapitre, on présentera deux processus d'interaction fluide-roche qui se produiront probablement lors de l'injection massive de CO_2 dans un réservoir géologique. D'une part, l'augmentation de la solubilité des minéraux par augmentation du pH des eaux de formation va accroître la vitesse de déformation de la roche par le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte. D'autre part, la circulation rapide de fluides en fort déséquilibre chimique pourra induire des dissolutions localisées et entraîner la formation d'instabilités de dissolution-circulation.

2.3 La dissolution sous contrainte

La dissolution sous contrainte est un mécanisme de déformation particulièrement important dans la croûte supérieure, car il nécessite des conditions de contrainte et de température relativement faibles pour être initié. Ce mécanisme de déformation est basé sur le couplage entre des interactions chimiques fluide-roche et une déformation du squelette solide. Macroscopiquement, il induit une déformation et/ou une compaction lente et visqueuse des roches (déformation-compaction dépendante du temps). A long terme, la dissolution sous contrainte peut modifier très largement les propriétés mécaniques, pétrophysiques, hydrodynamiques, etc. d'une roche, permettant, dans le cadre de la diagenèse, de transformer un sédiment initialement meuble en une roche solide et compacte. Ce processus s'accompagne d'une réduction de la porosité, d'une valeur initiale de l'ordre de 40% dans un agrégat non cohésif, vers des valeurs inférieures à 5% pour des roches situées à une dizaine de kilomètres de profondeur.

2.3.1 La dissolution sous contrainte dans la nature

La dissolution sous contrainte (ou "pressure solution creep", PSC) est un mécanisme de déformation physico-chimique basé sur l'interaction entre le fluide contenu dans les pores et les grains de la roche. Il a été décrit pour la première fois par [Sorby \(1863\)](#). Par rapport à d'autres mécanismes de déformation, comme la déformation cataclastique ou la déformation plastique, ce processus de déformation prend toute son importance dans les roches où la contrainte et la température sont relativement faibles ([Rutter, 1983](#)). Au cours de la diagenèse, la conséquence la plus importante de la dissolution sous contrainte est une très forte diminution de la porosité ([Tada et Siever, 1989](#)).

Dans la nature, la PSC s'identifie par des zones de dissolution et de précipitation préférentielles, observables à l'échelle des grains (Figure [2.3](#)), à l'échelle centimétrique (Figure [2.4](#)), et même à l'échelle métrique.

Dans les failles actives, lieux de circulations massives de fluides, le mécanisme de dissolution sous contrainte est associé à deux phénomènes :

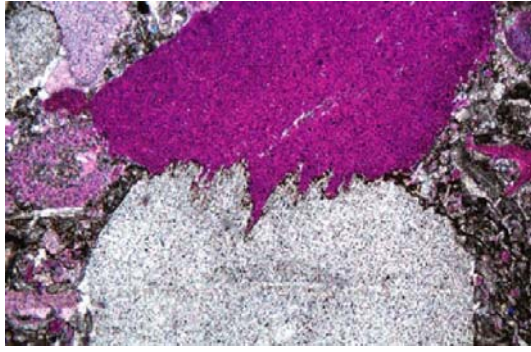


Figure 2.3: Stylolites formées lors de l'indentation de deux cristaux de calcite, échelle micrométrique.



Figure 2.4: Galets indentés à l'échelle centimétrique en provenance du Golfe de Corinthe.

- il permet d'accommoder un fluage asismique (Gratier et Gamond, 1990),
- ou peut induire le colmatage des fractures.

Dans le premier cas, la dissolution sous contrainte permet de dissiper la contrainte appliquée sur le système, en résorbant progressivement les obstacles au déplacement. Dans la deuxième situation, la précipitation de matière dans les fractures résulte en leur cicatrisation, induisant une modification significative des propriétés de cisaillement et de perméabilité de la roche (Daher, 2000). Une étude sur la faille de San Andreas a montré que les fluides peuvent venir de formations géologiques plus profondes, contrôlant ainsi leur composition et leur approvisionnement (Gratier et al., 2003). Près de certaines failles, des quantités relativement importantes de CO_2 ont été observées dans des inclusions fluides (Boullier et Robert, 1992; Lamb et Moëcher, 1992). La présence de CO_2 peut significativement influencer les cinétiques des réactions chimiques impliquant les minéraux constitutifs des roches, et donc les vitesses de déformation associées.

2.3.2 Moteur thermodynamique de la dissolution sous contrainte

La dissolution sous contrainte repose sur la présence d'un déséquilibre chimique entre le pore (et le fluide piégé qu'il contient) et les contacts entre les grains. A la surface d'un grain, le potentiel chimique du solide en contact avec sa solution, $\Delta\mu$, varie en fonction de la contrainte qu'il supporte, et de l'énergie stockée (Gibbs, 1878; Paterson, 1973; Robin, 1978; Dewers et Ortoleva, 1990; Lehner, 1995). Par exemple, dans un bassin sédimentaire en cours de compaction sous le seul effet gravitaire, la différence entre la contrainte lithostatique (σ), appliquée aux contacts entre les grains, et la contrainte hydrostatique (P_f), appliquée à la surface libre des grains (surface en contact avec le pore), induit une variation du potentiel chimique à la surface des grains (entre les zones supportant la contrainte lithostatique et celles supportant la contrainte hydrostatique) égale à :

$$\Delta\mu = (\sigma - P_f)V + \Delta W_E + \Delta W_P + \Delta W_S \quad (2.1)$$

avec σ , la contrainte lithostatique normale à l'interface, P_f , la pression du fluide ; V , le volume molaire du minéral ; ΔW_E , la différence d'énergie élastique (produit de la contrainte par la déformation induite) ; ΔW_P , la différence d'énergie plastique (énergie des dislocations conte-

nues dans le minéral) ; ΔW_S , la différence d'énergie de surface (lié à la tension de surface). L'effet de la contrainte normale est de plusieurs ordres de grandeur plus important, il est donc le paramètre essentiel dans la différence de potentiel chimique à la surface d'un grain.

Comme la solubilité d'un minéral dépend de son potentiel chimique, ce gradient de potentiel chimique a pour conséquence une différence de solubilité entre les zones de contact entre les grains et les zones en contact avec le fluide contenu dans les pores (Paterson, 1973). La différence de solubilité à la surface du grain induit localement une différence de concentration, et provoque ainsi un flux de matière entre les zones à forte solubilité (les contacts) et les zones à plus faible solubilité (les pores). C'est ce flux de matière qui conditionne la vitesse de rapprochement des grains (Lehner, 1995).

Ce concept microscopique suppose l'existence d'un mince film fluide confiné à l'intérieur du contact et supportant la contrainte sans être expulsé. Ce fluide confiné est à la fois le lieu de la dissolution et le milieu permettant le transport de matière par diffusion entre le contact et le pore. Malgré les fortes contraintes, la présence d'un film est possible grâce à des interactions électriques entre les solides, le fluide et les ions qu'il contient (Renard et Ortoleva, 1997; Alcantar *et al.*, 2003).

Une fois que le matériel dissous atteint le pore, où la solubilité est plus faible, il précipite, ou est transporté par advection dans le milieu poreux (Dewers et Ortoleva, 1990; Gundersen *et al.*, 2002).

Comme représenté schématiquement sur la Figure 2.5, le mécanisme de dissolution sous contrainte peut donc être décomposé en quatre étapes successives : (1) la dissolution des grains dans les zones où le potentiel chimique est le plus important et donc où la solubilité est la plus grande ; (2) la diffusion du matériel dissous depuis le contact vers le pore par l'intermédiaire du fluide contenu dans le contact ; (3) la précipitation du matériel dans le pore adjacent au contact ou, (4) le transport par le fluide dans le milieux poreux.

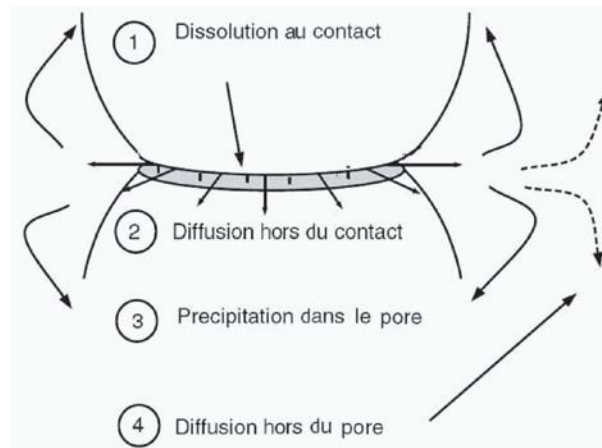


Figure 2.5: Schéma des quatre étapes de la dissolution sous contrainte : (1), sous l'effet de la contrainte, les grains se dissolvent préférentiellement au niveau du contact ; puis, (2), le gradient de concentration induit un transfert de matière par diffusion du contact vers le pore ; (3) arrivés dans le pore, comme la solubilité y est plus faible, les éléments dissous précipitent, ou, (4), sont transportés par advection dans le milieu poreux ; d'après Gundersen *et al.* (2002).

Des trois premières étapes de la dissolution sous contrainte, c'est-à-dire la dissolution, la diffusion, et la précipitation, l'étape la plus lente contrôle la vitesse globale de la déformation (Rutter, 1976; Raj et Chyung, 1981). Il a souvent été montré expérimentalement que la diffusion est communément l'étape limitante à cause de la faible diffusivité du fluide dans

le contact (Gratier et Guiguet, 1986; Hickman et Evans, 1995). Cependant, dans certaines conditions (fluide libre, présence d’inhibiteurs catalytiques), la dissolution ou la précipitation peuvent être les processus limitant (Gratier et Jenatton, 1984; de Meer *et al.*, 2000).

2.3.3 Les différents modèles de dissolution sous contrainte

Plusieurs modèles conceptuels de déformation par dissolution sous contrainte ont été proposés. Ils se différencient principalement par la géométrie du contact, et son évolution au cours du temps. Ces modèles, basés sur des considérations théoriques et/ou des observations, sont décrits ci-dessous.

2.3.3.1 Modèle du “film fluide”

Ce modèle repose sur la présence d’un film fluide continu et uniforme piégé dans le contact (Weyl, 1959; Elliot, 1973; Rutter, 1976; Renard, 1997). La dissolution du grain prend donc place uniformément sur toute la surface du contact (Figure 2.6), la déformation est supposée continue et régulière au cours du temps.

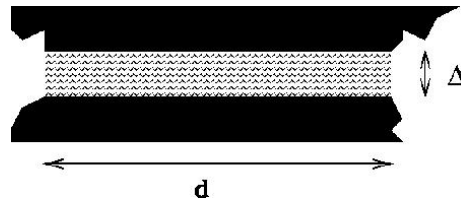


Figure 2.6: Schéma de la géométrie du contact intergranulaire dans le modèle du “film fluide”. La dissolution prend place uniformément sur toute la surface du contact.

Après leur dissolution, les éléments diffusent dans le film fluide pour rejoindre le pore, où ils pourront précipiter localement ou être transportés et précipiter plus loin. Malgré la faible épaisseur de ce film fluide (jusqu’à quelques Å), son coefficient de diffusion n’est que de 10 à 100 fois plus faible que celui d’un fluide libre (Dysthe *et al.*, 2002; Alcantar *et al.*, 2003; de Meer *et al.*, 2005).

Suite à la dissolution progressive du contact, sa surface augmente, induisant ainsi la diminution de la contrainte normale appliquée sur le contact et l’augmentation de la distance de diffusion des éléments dissous vers le pore.

2.3.3.2 Modèle en “île et chenaux”

Dans ce modèle, le contact n’est pas plat, mais formé “d’îles”, qui supportent la contrainte, et de “chenaux” interconnectés où le fluide est libre (Raj et Chyung, 1981; Raj, 1982; Spiers et Schutjens, 1990; Lehner, 1995). Les îles sont les zones de contacts réels entre les grains, et les chenaux, des zones plus larges où se trouve un fluide libre (Figure 2.7).

Les îles supportent toute la contrainte, le potentiel chimique y est donc plus important que dans le reste du contact : elles se dissolvent préférentiellement. Au fur et à mesure de la dissolution des îles, leur surface rétrécit et elles supportent donc une contrainte de plus en plus importante. Quand la contrainte devient trop forte, le contact se déforme par rupture fragile ou déformation plastique. Lors de la rupture d’une île, de nouveaux contacts se forment où la dissolution peut recommencer. Autour des îles, les chenaux permettent l’évacuation “rapide” de la matière dissoute. En effet, les chenaux sont assez larges pour que le coefficient de diffusion

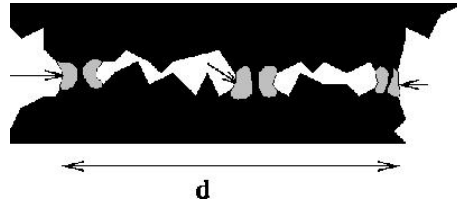


Figure 2.7: Schéma de la géométrie du contact dans le modèle en “île et chenaux”. Le contact est composé d’îles, supportant réellement la contrainte, et de chenaux, contenant le fluide.

y soit le même que celui d’un fluide libre. Les chenaux sont en contact direct avec les pores adjacents, où est acheminé le matériel dissous. Au cours de la déformation, la structure du contact évolue, elle est dynamique ; les îles et les chenaux changent de position (Spiers et Schutjens, 1990 ; Lehner, 1990 ; Dysthe *et al.*, 2003).

Structure du contact Des expériences récentes d’indentation d’un cristal de sel par un indenteur en verre ont permis d’observer les surfaces de contact au cours de la déformation par dissolution sous contrainte. Ces observations ont été faites par microscopie optique (Schutjens et Spiers, 1999), ou par spectroscopie infrarouge (de Meer *et al.*, 2005) sur des cristaux de halite. Ces deux études ont mis en évidence une rugosité qui se développe sur des surfaces mises sous contrainte. La géométrie de la rugosité peut être décrite par une structure en îles et chenaux. La taille caractéristique de ces structures est de quelques microns. L’évolution de la géométrie au cours du temps n’est possible que par la présence de fluide dans le contact, permettant ainsi les réactions chimiques au niveau des interfaces, et le transfert de matière hors du contact.

En effectuant des variations impulsionnelles de contrainte, Schutjens et Spiers (1999) ont observé par microscopie optique que la rugosité diminuait au cours du temps, jusqu’à disparaître. Ils ont aussi montré que la rugosité dépend de l’orientation cristallographique des surfaces de contact. Dans leurs expériences, la diffusion semble avoir contrôlé la vitesse de rapprochement des surfaces de contact, elle-même influencée par la force appliquée sur le contact, et leur convergence.

Les expériences de de Meer *et al.* (2005) confirment les observations de Schutjens et Spiers (1999) sur l’influence des caractéristiques cristallographiques des surfaces en contact sur la taille des structures observées. Les défauts et les “rebords” influencent la taille des structures. Au cours des expériences citées, la diffusion dans le contact était relativement rapide, et la déformation était donc plus probablement limitée par les réactions sur les surfaces de contact.

2.3.3.3 Modèle de “dissolution sur la surface libre”

Pour ce modèle, la présence d’un film fluide dans le contact n’est pas indispensable, ou du moins, ne joue pas un rôle majeur. En effet, la mise en solution du grain prend place sur le bord du contact, là où les minéraux sont en contact direct avec le pore (Figure 2.8).

La contrainte supportée par le contact induit une augmentation de l’énergie élastique de la périphérie du contact. Le potentiel chimique ainsi que la solubilité du grain sont donc plus élevés à cet endroit, et la dissolution y prend donc place préférentiellement (Tada et Siever, 1986 ; Dewers et Ortoleva, 1989 ; Ghoussoub et Leroy, 2001). Cette dissolution préférentielle est illustrée par la Figure 2.9 obtenue par Ghoussoub et Leroy (2001), qui représente l’évolution d’une cavité de fluide sous contrainte dans un solide. Ces auteurs ont montré par une analyse

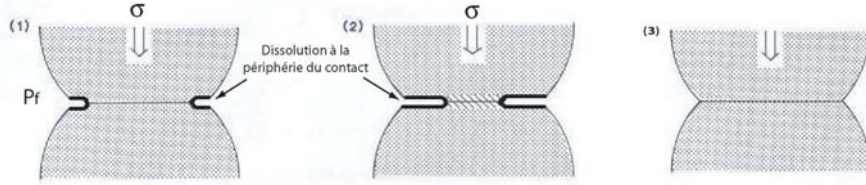


Figure 2.8: Schémas illustrant la déformation par le mécanisme de “Free Face Pressure Solution”, adapté de [Tada et Siever \(1986\)](#).

numérique fine par éléments finis que la périphérie du contact se déforme par dissolution et qu’un film fluide peut ainsi pénétrer dans le contact au cours du temps, et induire ainsi une déformation de l’interface grain-grain.

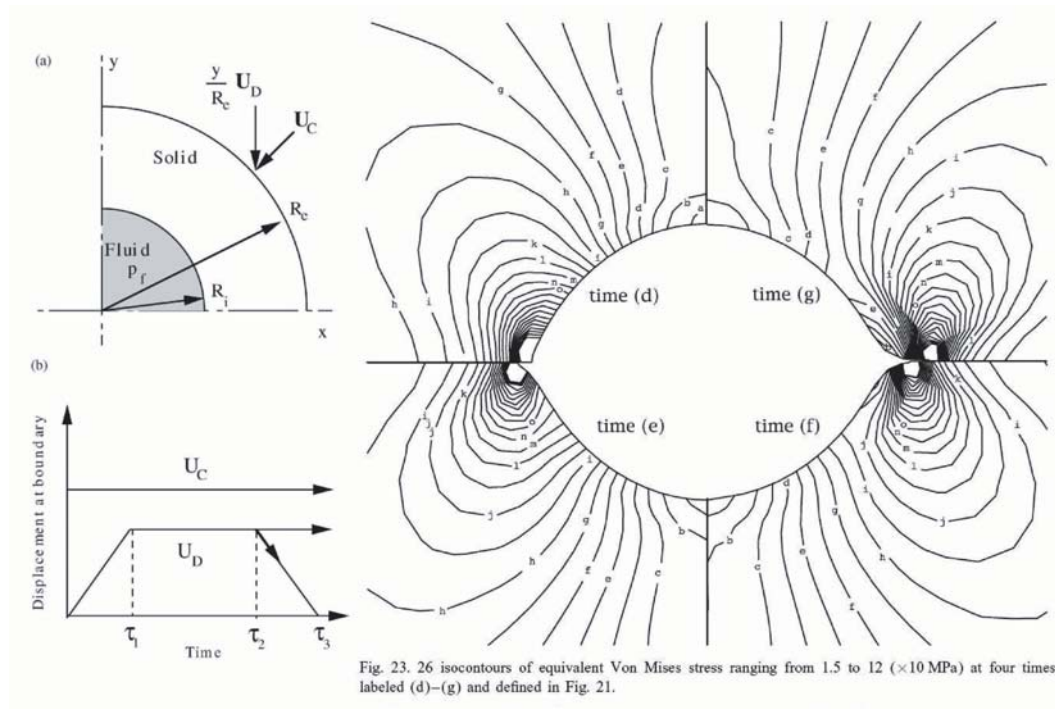


Fig. 23. 26 isocontours of equivalent Von Mises stress ranging from 1.5 to 12 ($\times 10$ MPa) at four times labeled (d)–(g) and defined in Fig. 21.

Figure 2.9: La Fig. 23 illustre l’état de contrainte et l’évolution de la frontière liquide-solide lors d’une compaction par dissolution sous contrainte. Les résultats ont été obtenus par [Ghoussoub et Leroy \(2001\)](#) lors de la compaction d’une cavité cylindrique, représentée en haut à gauche, sous le chargement représenté en bas à gauche.

La dissolution de cette partie du grain est de plus favorisée par le fait qu’elle est en contact direct avec le pore. L’étape de diffusion étant réduite, ou même plus nécessaire, la déformation est plus rapide. Au cours de la déformation, la mise en solution continue de la périphérie du contact induit une diminution de sa surface de contact qui peut aboutir à la déformation plastique du contact ([Tada et Siever, 1986](#)), ou à sa rupture fragile.

2.3.4 Lois constitutives de déformation par dissolution sous contrainte

De nombreuses lois de déformation par dissolution sous contrainte existent et diffèrent selon le mécanisme limitant la déformation (dissolution, diffusion ou précipitation). Pour chacune de ces étapes limitantes, différents paramètres de contrôle de la déformation sont considérés.

Par exemple, [de Meer et Spiers \(1999a\)](#) ont proposé une loi générale décrivant la vitesse de déformation par le mécanisme de dissolution sous contrainte où :

$$\dot{\epsilon} = A_z \times \frac{\sigma_e^n}{d^m} \times f_z(e_v) \quad (2.2)$$

avec $\dot{\epsilon}$, la vitesse de déformation volumique de la roche ; σ_e^n , la contrainte effective (différence entre la contrainte appliquée et la pression du fluide) ; d , le diamètre des grains ; e_v , la déformation volumique de la roche. La définition physique et les valeurs de z , n et m dépendent du processus contrôlant la déformation : la vitesse de dissolution ($z = S$), la diffusion intergranulaire ($z = D$), ou la précipitation sur la surface de pore ($z = P$). Quand la dissolution ou la précipitation est le processus limitant, $m = 1$ et n correspond à l'ordre de la réaction chimique, les coefficients A_z (avec $z = S$ ou D) sont des coefficients de vitesse dépendant de la température. Quand la déformation est contrôlée par la diffusion intergranulaire, $m = 3$, $n = 1$ et A_D est un coefficient dépendant de la température qui prend en plus en compte la diffusivité du fluide dans le contact. La fonction f_z dépend du mécanisme et de la géométrie de la structure, il décroît quand la déformation augmente (i.e. quand la porosité diminue).

2.3.5 Expériences de compaction en présence de fluide

De nombreuses expériences de déformation par dissolution sous contrainte ont été mises en oeuvre sur des échantillons de compositions variées :

- halite ([Zoubstov *et al.*, 2004](#)), quartz ([Brian et Hajash, 1992](#)), calcite ([Zhang et Spiers, 2005](#)), etc. ;
- et de tailles différentes : quelques dizaines de microns ([Tada et Siever, 1986](#); [Gratier et Guiguet, 1986](#)), à une dizaine de centimètres ([Hellmann *et al.*, 2002](#)) ;
- également pour des conditions de pression et température variées : contrainte effective de 1 MPa ([de Meer et Spiers, 1997](#)) à plus de 1000 MPa ([Rutter, 1976](#)), et des températures de 25°C à quelques centaines de degrés.

Les expériences de déformation par dissolution sous contrainte sont difficiles à réaliser, principalement de par la lenteur du mécanisme de déformation observé. Les vitesses de déformation de la croûte, de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-16} s⁻¹, sont ainsi très difficiles à reproduire et à mesurer avec précision en laboratoire. Elles sont donc accélérées grâce à certains paramètres tels que la température, la contrainte, la composition des échantillons ou des fluides. Mais se pose alors le problème du changement d'échelle, lors de la comparaison entre les déformations naturelles et les résultats expérimentaux qui peuvent être jusqu'à 10^{+9} fois plus rapides. Ces expériences ont permis de proposer les lois constitutives de déformation ainsi que de caractériser l'étape limitante de la déformation.

2.3.5.1 Expériences sur des monocristaux

Le dispositif le plus simple permettant de réaliser des expériences de dissolution sous contrainte est le poinçonnement de monocristaux. Ces expériences permettent de s'affranchir des incertitudes liées aux échantillons macroscopiques, c'est-à-dire de mieux contraindre la géométrie du contact, ainsi que la contrainte appliquée. L'étude des interfaces après déformation permet de faire des hypothèses sur les mécanismes qui les ont modifiées.

Au cours de leurs expériences sur des cristaux de halite indentés par couteau de quartz, [Tada et Siever \(1986\)](#) ont observé de la dissolution sur le pourtour du couteau. Le trou créé au cours de la déformation avait un diamètre plus important que celui du couteau (Figure 2.10B).

Ces observations leur ont permis de proposer un nouveau modèle de déformation avec de la dissolution sur les faces libres (grâce à des énergies élastique et plastique plus importantes), assistée par de la déformation plastique (voir partie 2.3.3.3).

D'autres expériences de poinçonnement sur de la halite ont été réalisées par Gratier (1993). Ces expériences ont fait apparaître des surfaces de déformation différentes (trous cylindrique de la taille du poinçon, Figure 2.10A) mettant ainsi en avant l'importance de la contrainte normale sur la géométrie post-déformation. La géométrie du trou créé au cours de l'expérience donne une indication sur le mécanisme de déformation, dans ce cas, le modèle du "film fluide" (partie 2.3.3.1).

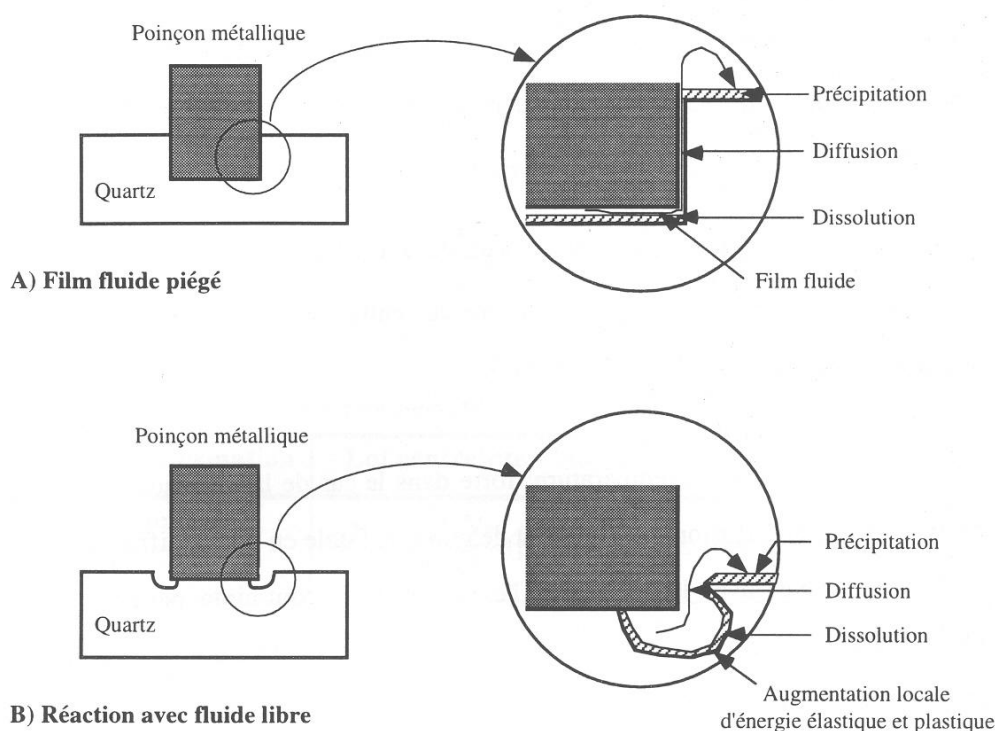


Figure 2.10: Deux modèles de dissolution sous contrainte d'un échantillon de quartz sous un poinçon de 200 µm de diamètre. A) "thin fluid film" : un film fluide est piégé sous le poinçon où la dissolution et le transport de matière prennent place. La forme du contact est un trou cylindrique, de même diamètre que le poinçon. B) "free face dissolution" : la dissolution prend place autour du poinçon où les énergies élastiques et plastiques sont plus importantes. Le diamètre du trou est plus important que celle du poinçon, d'après Muquet (1995).

Les expériences de poinçonnement ont également permis de mettre en avant le rôle des fractures au niveau des contacts dans le cas où le processus limitant est la diffusion. Les fractures apparaissent quand les contraintes au niveau du contact dépassent la limite de rupture locale des grains. Elles traversent le contact de part en part, permettant ainsi de réduire fortement la distance de diffusion, et donc d'induire une vitesse de déformation plus élevée (Gratier *et al.*, 1999).

2.3.5.2 Expériences sur des agrégats

L'utilisation d'agrégats s'accompagne d'une plus grande incertitude sur la géométrie des contacts entre les grains, et sur les contraintes qu'ils supportent. Cependant, les expériences

sur des agrégats permettent d'obtenir rapidement des déformations relativement importantes en des temps expérimentaux relativement restreints, permettant ainsi de tester l'effet d'un grand nombre de paramètres dans des conditions expérimentales différentes. La déformation d'agrégats peut se faire par plusieurs mécanismes de déformation (glissement des grains, fracturation, ...), et il est donc utile de compléter les mesures de déformation par des observations microscopiques pour mieux contraindre et comprendre les mécanismes de déformation.

Les premières expériences de dissolution sous contrainte d'agrégats ont été réalisées par [Rutter \(1976\)](#), [Sprunt et Nur \(1977\)](#), [Gratier et Guiguet \(1986\)](#) et [Spiers et Schutjens \(1990\)](#) sur des poudres de halite et de quartz. Au cours de ces expériences, les déformations sont accélérées par l'utilisation de minéraux ou de fluides permettant de grandes solubilités, ou par des températures et des contraintes élevées. Même si certains paramètres changent naturellement au cours des expériences de dissolution sous contrainte sur des agrégats (taille des contacts par exemple), ces expériences ont mis en évidence l'effet significatif de certaines variables sur la vitesse de déformation : contrainte, taille des grains, composition des fluides, composition des minéraux, etc.

2.3.5.3 Avantages et limites des agrégats

L'utilisation d'agrégats pour étudier la déformation par dissolution sous contrainte a l'intérêt de faciliter la mesure de la déformation. En effet, la déformation résulte d'une somme de déformations à chaque contact entre les grains et une propriété moyenne est donc facilement mesurable. Les agrégats ont une composition chimique connue et bien déterminée, la géométrie des contacts est aussi bien contrainte, et permet ainsi de se rapprocher des géométries idéalisées utilisées pour la définition des lois théoriques de déformation par dissolution sous contrainte. De telles conditions permettent d'obtenir, rapidement, des déformations importantes et donc plus facilement mesurables expérimentalement, ce qui peut être indispensable d'un point de vue expérimental étant donné la durée des expériences et les technologies utilisées pour effectuer les mesures de déformation.

2.3.5.4 Effet de la composition du fluide

Les expériences sur des agrégats ont tout d'abord démontré que la présence de fluide était nécessaire pour initier la déformation, car il est le vecteur de la dissolution. Les expériences menées en l'absence de fluide montrent que la déformation n'évolue plus au cours du temps au-delà d'une faible déformation transitoire mesurée lors du chargement de l'agrégat ([Gratier et Guiguet, 1986](#)).

Cependant, de par son rôle dans la dissolution de la roche, le fluide se doit d'être "réactif" vis-à-vis des minéraux constitutifs des grains. Des expériences menées en présence de fluides apolaire (alcool, hydrocarbures, ...) ont montré qu'aucune déformation n'était mesurée en présence de ces fluides, ou que la déformation s'arrêtait brutalement lors de leur injection dans un échantillon contenant initialement un autre fluide ([Hellmann et al., 2002](#)).

La composition du fluide peut également influencer sur la vitesse de déformation. Comme la dissolution sous contrainte repose sur un déséquilibre chimique, un fluide sous-saturé dans les pores augmentera la différence de potentiel chimique et accélérera la dissolution et la transfert de matière. Dans le cas où la précipitation est le mécanisme limitant, si le fluide contient des éléments inhibant la précipitation, la vitesse de déformation sera plus faible ([de Meer et Spiers, 1999a](#); [Zhang et Spiers, 2005](#)).

2.3.5.5 Effet de la contrainte, de la taille des grains

Rutter (1976), Sprunt et Nur (1977) et de Meer et Spiers (1997) ont observé une dépendance de la vitesse de déformation avec la contrainte effective (différence entre la contrainte normale et la pression du fluide). Comme le montre la Figure 2.11 obtenue par de Meer et Spiers (1997) lors d'expériences sur des agrégats de gypse, la vitesse de déformation augmente avec la contrainte. Ceci s'explique par une dépendance exponentielle de la solubilité d'un solide vis-à-vis de la pression qui lui est appliquée. Dans ces expériences, la contrainte est imposée par un poids "posé" sur l'agrégat. Comme la pression du fluide est nulle, la contrainte appliquée est égale à la contrainte effective.

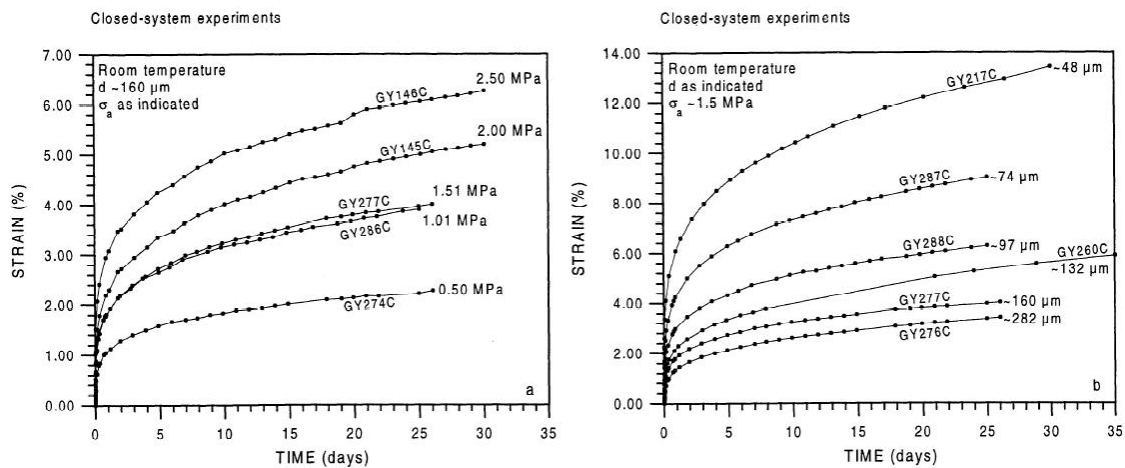


Figure 2. Selection of representative compaction creep curves obtained in the wet experiments on gypsum. Note the effects of increasing applied stress (σ_a , Figure 2a) and decreasing grain size (d , Figure 2b).

Figure 2.11: Influence de la contrainte appliquée sur la vitesse de déformation par dissolution sous contrainte, d'après de Meer et Spiers (1997). Pour ces expériences, la pression du fluide étant proche de zéro, la contrainte appliquée est égale à la contrainte effective.

La Figure 2.11 montre également que la vitesse de déformation est d'autant plus importante que la taille des grains est petite. Cela peut s'expliquer par des contacts entre grains plus petits, qui réduisent la distance de diffusion, ou par une contrainte plus importante au niveau de chaque contact (dont la surface est réduite).

2.3.5.6 Influence de la composition et de la structure des échantillons

Des expériences menées dans des conditions expérimentales similaires (même protocole expérimental, même température, même contrainte, même taille de grains, ...), avec des échantillons de composition minérale différente, ont montré que la déformation est la plus importante et la plus rapide avec le matériel qui présente la plus grande solubilité vis-à-vis du fluide (Rutter, 1976; de Meer et Spiers, 1997; Zhang et Spiers, 2005).

Outre la composition des grains, la présence d'"impuretés" aux joints de grains, comme de l'argile, peut augmenter la vitesse de déformation (Houseknecht, 1988; Renard *et al.*, 2001). En revanche, la présence d'argile sur les surfaces libres des grains peut empêcher la précipitation, et ainsi ralentir la déformation (Baker *et al.*, 1980).

Enfin, des expériences menées sur des agrégats contenant deux types de grains composés de minéraux différents ont montré que la nature des contacts, et la structure de l'agrégat sont

importantes. Dans ces échantillons, la déformation est maximale pour une proportion précise des deux types de grains (Zoubstov *et al.*, 2004) : trop de grains solubles, et la déformation ralentit à cause d'une cicatrisation des contacts, trop de grains insolubles, et la dissolution des grains solubles ne peut prendre place.

2.3.5.7 Expériences de compaction sur des roches naturelles

Peu d'expériences de dissolution sous contraintes ont été effectuées sur des échantillons de roche naturelle (den Brok et Spiers, 1991; Hellmann *et al.*, 2002). La principale raison est que les déformations et les vitesses de déformation mesurées sur des échantillons naturels sont plus faibles $\approx 1 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ au lieu de $1 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ sur des agrégats analogiques. Pour mesurer une même déformation finie, la durée des expériences est plusieurs ordres de grandeur plus importante.

De plus l'hétérogénéité naturelle des roches fait que l'échantillon est moins bien connu et plus difficilement caractérisable avant et après les expériences.

2.4 Réponse d'un système à une variation instantanée d'un paramètre

Les lois de déformation par le mécanisme de dissolution sous contrainte donnent une vitesse de déformation qui est, entre autres, fonction de la contrainte : $\dot{\epsilon} = f(\sigma, \dots)$. La déformation d'une roche par ce mécanisme de déformation est donc stationnaire au cours du temps, c'est à dire : $\frac{\partial \dot{\epsilon}}{\partial t} \rightarrow 0$ (à une contrainte correspond une vitesse de déformation). De plus, une augmentation ou une diminution de la contrainte doit induire une augmentation ou une diminution de la vitesse de déformation, constante au cours du temps. Cependant, des expériences réalisées sur des échantillons de taille et de composition différentes ont montré que la réponse d'un système à une augmentation de la contrainte est plus complexe (de Meer et Spiers, 1995; Dysthe *et al.*, 2003). La Figure 2.12, obtenue par Dysthe *et al.* (2003), illustre les déformations transitoires mesurées lors de l'augmentation de la contrainte appliquée lors de l'indentation d'un cristal de sel par un fil d'or. Au cours de cette expérience, suite à l'augmentation de la contrainte, une déformation élastique a été immédiatement mesurée, ainsi qu'une accélération de la déformation. Cette accélération de la vitesse de déformation n'est pas constante comme prédit par les lois de déformation, mais décroît au cours du temps, alors que la contrainte reste constante. Cette réponse transitoire est corrélée avec une diminution de la rugosité de l'interface sous le poinçon. Le mécanisme de déformation induisant cet effet irréversible dépendant du temps reste inconnu à ce jour (Dysthe *et al.*, 2003).

Un comportement similaire a également été observé par Schubnel *et al.* (2006) lors de la déformation plastique d'un échantillon de marbre. Au cours de cette expérience, des déformations transitoires de l'échantillon sont mesurées alors même qu'aucun paramètre expérimental n'est modifié. La déformation transitoire est expliquée par la coalescence et la croissance de plus en plus rapide de fissures au sein de l'échantillon. Ainsi, au cours du temps, même si l'état de contrainte reste le même, c'est l'évolution de la structure interne de la roche qui provoque une variation de la vitesse de déformation de l'échantillon au cours du temps.

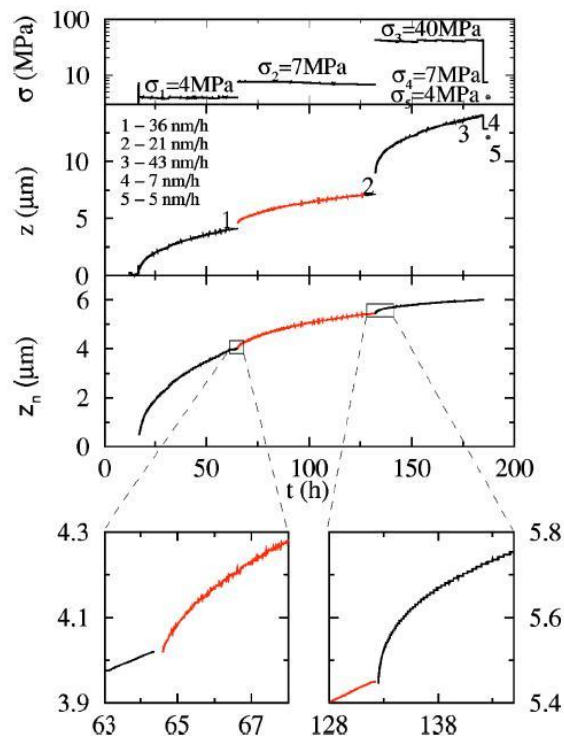


Figure 2.12: Déformation transitoire d'un fil d'or indentant un cristal de NaCl par dissolution sous contrainte suite à l'augmentation de la contrainte. Haut : la contrainte appliquée ; milieu : déformation mesurée ; bas : compaction normalisée ; d'après [Dysthe et al. \(2003\)](#).

2.5 Instabilité de dissolution lors de l'injection d'un fluide réactif dans une roche poreuse

2.5.1 Développement des instabilités

L'écoulement de fluide dans une roche peut induire la dissolution préférentielle de certains minéraux et ainsi augmenter localement la porosité, ϕ , et la perméabilité, k , de la roche ([Ortoleva et al., 1987](#); [Steefel et Lasaga, 1990](#)). Le fluide va alors préférentiellement s'écouler dans ces zones de plus forte perméabilité, et augmenter localement la perméabilité. Ce couplage est fortement non-linéaire et donne naissance à des instabilités de dissolution-circulation (Figure 2.13).

La création et le développement des zones d'instabilité dépend de la compétition entre trois paramètres de contrôle, la vitesse des réactions chimiques, la vitesse de dispersion des éléments dans le fluide, et la vitesse du fluide ([Ortoleva et al., 1987](#); [Steefel et Lasaga, 1990](#); [Renard et al., 1998](#); [Golfier et al., 2002](#)). Si les cinétiques des réactions chimiques sont plus rapides que la vitesse du fluide, la dissolution se produit de manière homogène dans la roche, et les instabilités ne se propagent pas. En revanche, si la vitesse du fluide est plus élevée que la vitesse des réactions chimiques, la dissolution est répartie de manière hétérogène, et l'écoulement du fluide se focalise dans les zones où la dissolution et la perméabilité sont plus importantes. La circulation du fluide maintient alors le déséquilibre chimique, qui rétroactivement accélère la dissolution et la localisation de l'écoulement ([Ortoleva et al., 1987](#)). La structure instable finalement obtenue est appelée "wormhole". C'est ce phénomène qui est à l'origine de la formation de grottes dans les karsts par exemple.

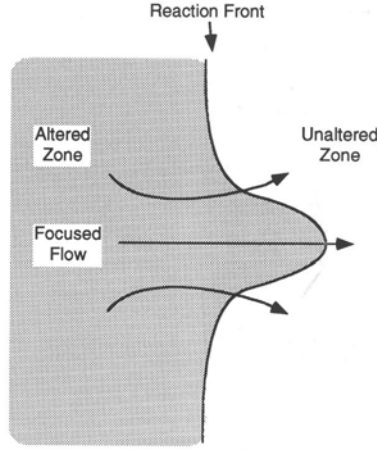


Fig. 7-2 Flow self-focusing results when the altered zone of a reaction front has higher porosity and permeability than that in the unaltered zone. This flow self-focusing can lead to the instability of a planar reaction front to the formation of bumps or scallops.

Figure 2.13: Développement d'instabilités de dissolution-circulation lors de l'injection de fluide dans une roche, d'après [Ortoleva \(1994\)](#).

Dans le cadre de la production pétrolière, où l'injection d'acide est utilisée pour améliorer la productivité des réservoirs pétroliers, ce phénomène d'instabilité a été depuis longtemps étudié ([Schechter et Gidley, 1969](#); [Nierode et Williams, 1971](#); [Hoefner et Fogler, 1988](#)). Plus récemment, [Bazin et al. \(1996\)](#) ou encore [Fredd et Fogler \(1998\)](#), grâce à l'utilisation de techniques de visualisation non-destructive, ont examiné, entres autres, l'influence des mécanismes de transport et de réaction sur la formation et la géométrie des “wormholes” dans des roches calcaires.

2.5.2 Motif de dissolution - Géométrie d'un “wormhole”

La géométrie finale des “wormholes” dépend des valeurs relatives de la cinétique des réactions chimiques et de la vitesse du fluide. Deux nombres adimensionnels sont communément utilisés pour décrire l'importance d'un processus par rapport à l'autre : les nombres de Péclet (Pe) et de Damköhler (Da).

Le nombre de Péclet évalue, à une échelle de longueur donnée, les effets de la dispersion par rapport à ceux de l'advection, soit ([Steefel et Lasaga, 1990](#)) :

$$Pe = v_{inj} l^* / D \quad (2.3)$$

avec v_{inj} , la vitesse du fluide (m.s^{-1}) ; l^* , la longueur caractéristique du système (m) ; et D , le coefficient de dispersion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Le nombre de Damköhler caractérise, pour une échelle de longueur fixée, l'importance de la vitesse de la réaction chimique sur la vitesse du fluide :

$$Da = l^* k / v_{inj} \quad (2.4)$$

avec l^* et v_{inj} , définies comme précédemment ; et k , la constante cinétique de la réaction (s^{-1}). Si le nombre de Damköhler est plus grand que 1, la cinétique de la réaction chimique l'emporte sur la vitesse du fluide, le fluide reste proche de l'équilibre dans toute la roche. Si le nombre de Damköhler est plus petit que 1, l'équilibre chimique ne peut être atteint, et l'écoulement

du fluide maintient un déséquilibre local (Steeff et Lasaga, 1990).

Golfier *et al.* (2002) ont identifié cinq régimes de propagation de “wormholes” associés à des domaines de valeurs de Pe et Da différentes, et proposé un diagramme pour les représenter (Figure 2.15). Suivant les valeurs de Da et Pe , la vitesse du fluide ou la cinétique des réactions a relativement plus d’importance et contrôle la géométrie du front de dissolution. Si Da est grand (et Pe faible), la dissolution est uniforme sur tout l’échantillon. L’importance de la diffusion favorise le maintien à l’équilibre du fluide, et aucune instabilité ne se développe (Figure 2.14(a)). Avec la diminution de Da , la vitesse du fluide prend plus d’importance, et des canaux se forment. L’augmentation de Pe augmente les déséquilibres chimiques, et favorise le développement d’un plus grand nombre de canaux (Figure 2.14(d) et (e)).

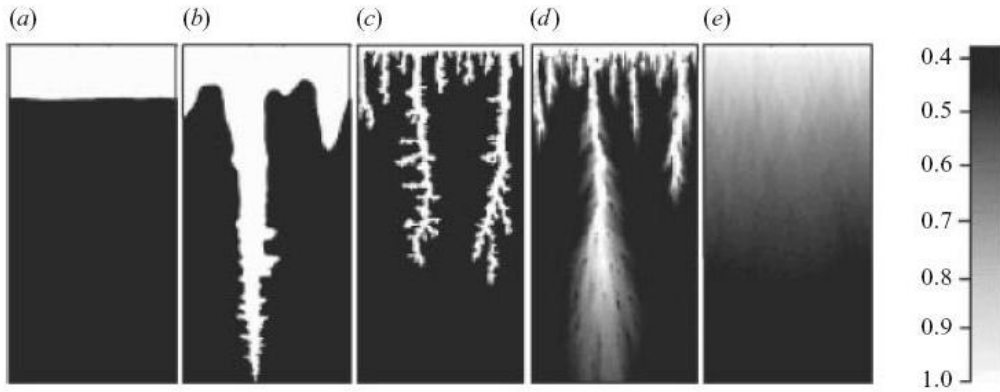


FIGURE 9. Porosity fields representative of the dissolution structures obtained numerically. (a) Face dissolution, $Pe = 8.32 \times 10^{-4}$, $Da = 120$; (b) conical wormhole, $Pe = 4.14 \times 10^{-3}$, $Da = 24$; (c) dominant wormhole, $Pe = 1.66$, $Da = 6.01 \times 10^{-2}$; (d) ramified wormhole, $Pe = 83.2$, $Da = 1.2 \times 10^{-3}$; (e) uniform dissolution, $Pe = 832$, $Da = 1.2 \times 10^{-14}$.

Figure 2.14 : Cartes de porosité représentatives des différents motifs de dissolution. De gauche à droite, les valeurs de Da décroissent et celles de Pe augmentent : (a) Dissolution faciale, (b) dissolution conique, (c) “wormhole” dominant, (d) “wormholes” ramifiés, et (e), dissolution homogène, d’après Golfier *et al.* (2002).

Le diagramme de la Figure 2.15 donne une représentation dans un plan (Pe, Da) , des valeurs pour lesquelles les cinq types de structures sont dominantes. Dans le contexte de la séquestration du CO_2 , le motif des dissolutions sera variable en fonction de la composition de la roche, de la quantité de CO_2 dissoute dans le fluide, et de la vitesse du fluide. Cependant, à long terme, étant donné la faible vitesse du fluide (contrôlée par la vitesse naturelle de l’aquifère), la dissolution se fera selon un régime “compact” ou “conical wormholes” (faible Pe).

2.5.3 Evolution de la composition chimique des fluides en sortie d’échantillon

Au cours d’expériences d’injection de fluides réactifs au travers d’échantillons de roche, la formation de “wormhole” peut induire une évolution importante de la composition chimique du fluide en sortie d’échantillon, en particulier au moment où le “wormhole” perce l’échantillon de part en part. Cela s’explique par la diminution de la surface réactive vue par le fluide, ainsi que par la diminution du temps de résidence du fluide dans l’échantillon (induite par l’augmentation de la vitesse du fluide dans le “wormhole”).

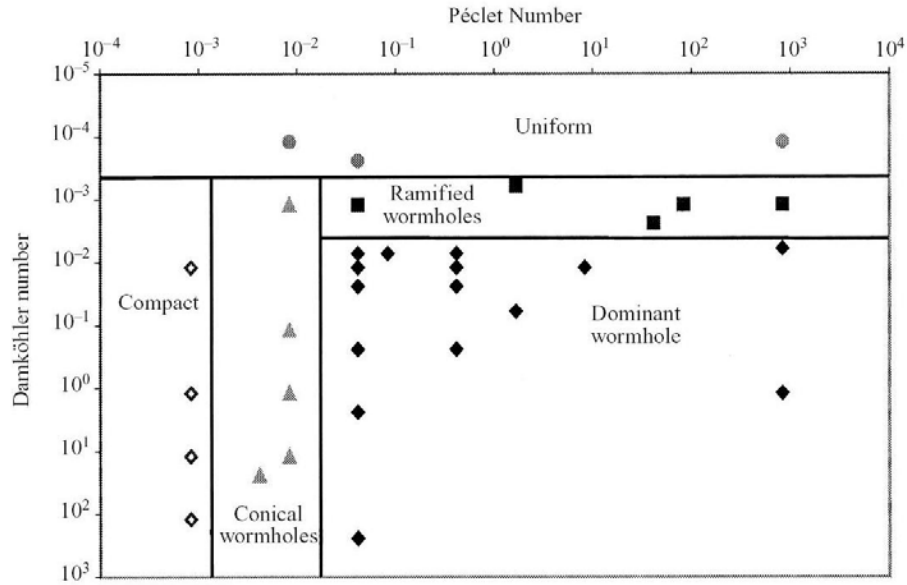


Figure 2.15: Diagramme des différents motifs de dissolution en fonction des valeurs de Péclet et de Damköhler, d'après [Golfier et al. \(2002\)](#).

La formation d'un “wormhole” induit la localisation de l'écoulement dans un chenal de plus grande perméabilité. Dans le “wormhole”, la surface de contact entre le fluide et les minéraux est plus faible que dans le milieu poreux initial (car le diamètre du “wormhole” est plus important que celui des pores). Les réactions chimiques sont moins nombreuses, et ralenties par l'augmentation de la distance moyenne entre les réactifs contenus dans le fluide et les surfaces réactives des minéraux. Cependant, tant que le “wormhole” n'a pas percé l'échantillon, l'écoulement du fluide se fait toujours, en partie, par le milieu poreux initial, et la concentration du fluide reste relativement élevée. En revanche, une fois que le “wormhole” joint les deux extrémités de l'échantillon, comme les réactions chimiques ne prennent place que dans le “wormhole”, les concentrations chimiques dans le fluide décroissent drastiquement ([Guichet et al., 2005](#)).

2.6 Bilan des études déjà menées

De nombreuses expériences ont déjà pris place pour étudier les mécanismes de déformation dans des roches sous contrainte, en présence de fluide, ainsi que pour évaluer les conséquences de l'injection d'un fluide acide dans une roche.

Cependant, aucune expérience n'a été mise en place pour étudier, en même temps, la déformation d'une roche, et suivre l'évolution chimique des fluides injectés, en particulier sur des échantillons de roche naturelle, dans des conditions de contrainte et de température proches de celles de réservoirs pouvant recevoir du CO_2 .

La dissolution du CO_2 dans l'eau contenue dans une roche va considérablement modifier les équilibres chimiques, en particulier, dans les roches carbonatées, où la solubilité et la cinétique des réactions fluide-roche sont très dépendantes du pH. Il est donc important d'évaluer expérimentalement l'effet du CO_2 sur la vitesse de déformation d'une roche, en particulier dans le cadre de la séquestration géologique du CO_2 , où toutes les précautions doivent être prises pour éviter des fuites de CO_2 sur des échelles de temps de l'ordre du millier d'années.

Les expériences menées dans cette thèse permettent donc de combler le manque de données sur la déformation de roches sous contrainte en présence d'un fluide sous forte p_{CO_2} . Cependant, même si ce travail s'inscrit dans le contexte du changement climatique et du stockage géologique du CO_2 , les résultats obtenus apportent plus globalement des informations sur les mécanismes de déformation des roches crustales en présence de fluide réactifs.

Chapitre 3

Expériences de compaction d'échantillons de roches naturelles sous contrainte en présence de fluide à différentes p_{CO_2}

Résumé

Pendant cette thèse un protocole expérimental unique a été mis au point. Il permet à la fois, de mesurer la déformation d'un échantillon de roche naturelle sous contrainte au cours de l'injection d'un fluide, et de suivre l'évolution de la composition chimique du fluide au cours du temps. Trois roches ont été utilisées pour les expériences : deux calcaires bioclastiques, et un grès arkosique. Les échantillons ont été caractérisés, entres autres, par des mesures par spectrométrie par fluorescence à rayons X, par des mesures de tomographie à rayons X, et par des observations au microscope électronique.

Les expériences ont été réalisées dans des conditions de contraintes et de température proches de celles rencontrées dans les réservoirs potentiels pour le stockage du CO_2 . La mise sous contrainte des échantillons est effectuée dans des cellules triaxiales, qui permettent également d'imposer la température. Des bouteilles d'azote sous pression sont utilisées pour imposer les contraintes de confinement. Pour l'injection des fluides à forte p_{CO_2} ($p_{\text{CO}_2} \approx 8 \text{ MPa}$), le mélange est préparé dans un autoclave de saturation à pression et température contrôlées, puis injecté à faible débit dans l'échantillon. La pression du fluide est imposée par un régulateur de pression situé à la sortie de la cellule triaxiale, où le fluide est échantillonné pour être analysé par ICP-AES.

Au cours des expériences, la déformation verticale de l'échantillon est mesurée par des capteurs de déplacement de haute précision permettant de mesurer des vitesses de déformation de $1 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$. Les contraintes de confinement et la pression du fluide sont également mesurées en continu.

Toutes les expériences se sont déroulées de la même façon : tout d'abord la mise sous contrainte de l'échantillon et sa mise en équilibre pendant plusieurs jours, suivi d'une période de déformation en l'absence de fluide. Quand les déformations sont stabilisées, l'injection d'un fluide est mise en place et la déformation suivie pendant plusieurs semaines à plusieurs mois.

3.1 Objectifs des expériences

Cette thèse repose principalement sur la mise au point d'un protocole expérimental unique permettant d'étudier la déformation d'échantillons de roches naturelles dans le contexte spécifique du stockage géologique du CO₂. Plus particulièrement, les expériences visent à étudier les déformations à long terme des roches, bien après la fin de l'injection, une fois le CO₂ dissous dans la saumure initialement contenue dans l'aquifère. Dans ce contexte, la déformation d'une roche sera influencée par la nature du fluide, et plus particulièrement par sa pression partielle en CO₂ qui modifie fortement les équilibres chimiques entre les fluides et le réservoir.

Pour cela, les expériences consistent à reproduire les conditions de température, de contraintes, de pression de fluide présentes dans le réservoir. Les enjeux du protocole expérimental sont multiples :

1. travailler sur des échantillons de roches réservoirs naturelles,
2. reproduire des conditions de température et de pression proches de celles d'un site de stockage de CO₂,
3. injecter au travers des échantillons des fluides avec des fortes pressions partielles de CO₂,
4. suivre l'évolution de la composition du fluide au cours de l'expérience pour évaluer les réactions chimiques entre la roche et le fluide,
5. et enfin, le plus critique, être capable de mesurer, dans des périodes de temps "courtes" (un à deux ans au maximum), une déformation significative des échantillons.

La mise au point de ce protocole expérimental a été possible et a ainsi permis de suivre simultanément : 1- la déformation d'échantillons de roches naturelles, et, 2- l'évolution des interactions entre le fluide injecté et les minéraux constitutifs des roches utilisées.

3.2 Les techniques d'analyses

3.2.1 Composition des roches par spectrométrie de fluorescence X

Le protocole d'analyse commence par une calcination de fragments d'échantillons pour éliminer les constituants organiques (H₂O, CO₂, ... la masse perdue représente la perte au feu). Les fragments sont ensuite dissous, puis fusionnés pour former des perles qui seront analysées. La fusion des fragments a été réalisée en utilisant du méthaborate de lithium. Les perles ont ensuite été analysées par spectrométrie en fluorescence X au Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques à Nancy et à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (sur un Jobin-Yvon JY 70 et un Bruker SRS 3400 respectivement).

3.2.2 Tomographie par rayons X

Afin de caractériser la porosité, des mesures par tomographie aux rayons X ont été effectuées à l'IFP (Institut Français du Pétrole), sur certains échantillons, avant et après les expériences. Cette méthode a le double avantage d'être non destructive, et de permettre une cartographie de la porosité au cœur des échantillons.

La tomographie aux rayons X est basée sur la mesure en 3D de l'atténuation de rayons X traversant l'objet étudié. L'atténuation des rayons X dépend de l'épaisseur de l'objet, et de sa densité. Après traitement des mesures d'atténuation, une image 3D de la densité de l'objet peut ainsi être construite ([Hounsfield, 1973](#); [Herman, 1980](#)). Pour des échantillons de géométrie

cylindrique, la porosité peut ensuite être estimée grâce à des courbes de calibration reliant, pour un diamètre d'échantillon et un type de minéral donnés, l'atténuation à la porosité.

Les mesures sont effectuées sur des tranches d'échantillon de 1 mm d'épaisseur. Une tranche d'échantillon se compose de 512 pixels, d'une taille de 90 μm .

3.2.3 Mesure de surface BET et de porosimétrie Hg

Les mesures de ces deux paramètres ont été réalisées à l'Institut Français du Pétrole, à Rueil-Malmaison pour la mesure des surfaces BET, et à Solaize pour les mesures de porosimétrie. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de faciès similaires à ceux utilisés pour les expériences.

3.2.4 Observations au microscope électronique

Des mesures au microscope électronique ont été réalisées sur deux échantillons après les expériences : un échantillon de calcaire et un échantillon de grès.

3.3 Les échantillons utilisés

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre des projets PICOR (**PI**égeage du **CO**₂ dans des **R**éservoirs) puis PICOREF (**PI**égeage du **CO**₂ dans des **R**éservoirs **En France**). L'objectif principal de ces projets était de mieux caractériser la phénoménologie liée à une injection de CO₂ dans un réservoir souterrain, afin d'aboutir à la mise en place d'un site pilote d'injection de CO₂ en France.

Dans le cadre de ces projets, afin d'être dans les conditions les plus proches d'un site de stockage réel, le choix a été fait de travailler sur des échantillons comparables à des roches réservoirs naturelles. De plus, afin d'obtenir des résultats complémentaires, les mêmes roches ont été utilisées pour différents essais.

Les processus naturels par lesquels une roche est susceptible de se déformer dans le contexte du stockage géologique du CO₂ sont très lents. Comme la durée de chaque expérience ne peut excéder plusieurs années, d'un point de vue expérimental, le choix a été fait de travailler en priorité notamment sur des roches carbonatées, qui sont les plus sensibles à la pCO₂ du fluide. Cependant, afin de pouvoir tester l'influence de la composition et de la structure d'une roche sur sa déformation, une autre composition minéralogique a été testée.

Ainsi, notre choix s'est porté sur trois roches réservoirs naturelles différentes : deux calcaires, les calcaires des Estailades et de Lavoux, et un grès du Trias. Les échantillons de calcaire des Estailades ont été fournis par TOTAL dans le cadre du projet PICOR. Les échantillons de calcaire de Lavoux ont été fournis par l'IFP (**I**nstitut **F**rançais du **P**étrole, et Bernard Zinszner en particulier) pour les projets PICOR et PICOREF. Cette même roche a également été utilisée pour des expériences de percolation réactive à Toulouse ([Brosse, 2005](#); [Guichet *et al.*, 2005](#)). Les échantillons de grès ont été fournis par Gaz De France dans le cadre du projet PICOREF.

3.3.1 Le calcaire des Estailades

Les échantillons de calcaire des Estailades proviennent de la carrière des Estailades (Oppède-le-Vieux, sud de la France). Il s'agit d'un "grainstone" bioclastique riche en débris d'algues rouges, à ciment micro-sparitique (Figure [3.1](#)) ([Brosse, 2005](#)).

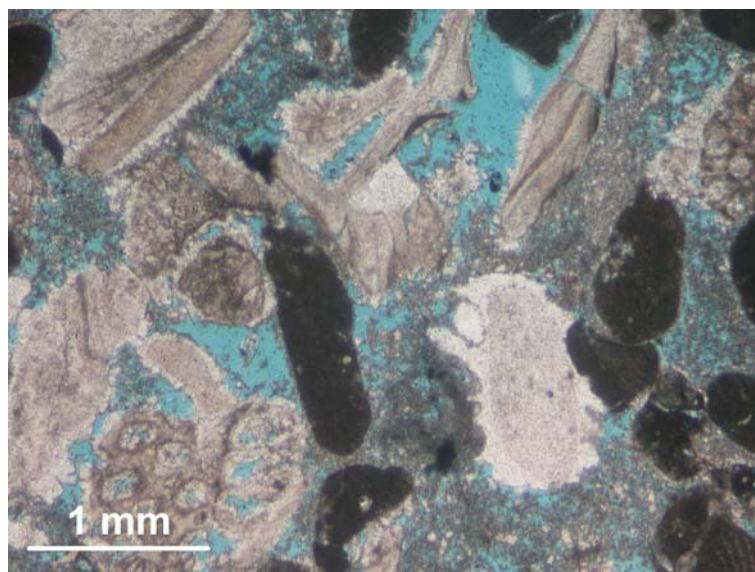


Figure 3.1: Observation sous lumière naturelle d'une lame mince de calcaire des Estailades après imprégnation à la résine époxy bleue. Ce "grainstone" se compose de bioclastes et de débris d'algues rouges (grains noirs) noyés dans un ciment microparticulaire

Ce sédiment est composé à près de 99% de calcite, avec un peu de dolomite et de silice (Tableau 3.1). Les résultats ont été obtenus sur deux échantillons différents, l'erreur sur la quantité de calcium était de 0,2%.

% massique	PF ^a	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Total
Estailades	43,475	0,359	0,039	0,045	0,001	0,355	55,683	0,021	0,015	0,002	0,064	100,06
Lavoux	43,650	0,385	0,074	0,101	0,003	0,437	55,119	0,026	0,023	0,003	0,023	99,85
Grès	4,840	82,244	4,760	0,816	0,027	1,541	2,942	0,128	2,464	0,044	0,023	99,83

^aPerte au feu

Tableau 3.1: Composition des calcaires des Estailades et de Lavoux, et du grès, obtenue par spectrométrie de fluorescence X. Pour toutes les roches, les résultats sont la moyenne d'au moins deux analyses. Les valeurs représentent le pourcentage massique de chaque élément.

La porosité du calcaire des Estailades est d'environ 30-31% mais est naturellement hétérogène. La Figure 3.2 présente les profils de porosité mesurés par tomographies aux rayons X, de quatre échantillons de calcaire des Estailades provenant d'un même bloc, ainsi que de l'échantillon n°3 utilisé dans l'une des expériences.

Le calcaire des Estailades présente trois types de pore, révélés par la porosimétrie-Hg, les rayons d'accès sont situés vers 8 à 9 μm , vers 0,2 à 0,3 μm , et vers 150 μm (Figure 3.3). Les plus étroits sont vraisemblablement associés aux débris d'algues rouges, constitués de micrite, les pores intermédiaires sont associés au ciment micro-sparitic, et les pores les plus grands sont associés à des macropores. La taille moyenne approximative des bioclastes est de 500 μm . La perméabilité du calcaire des Estailades est d'environ 300 mD. La surface spécifique de ce calcaire par mesure BET est d'environ 0,60 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (valeur moyenne calculée à partir de 6 mesures).

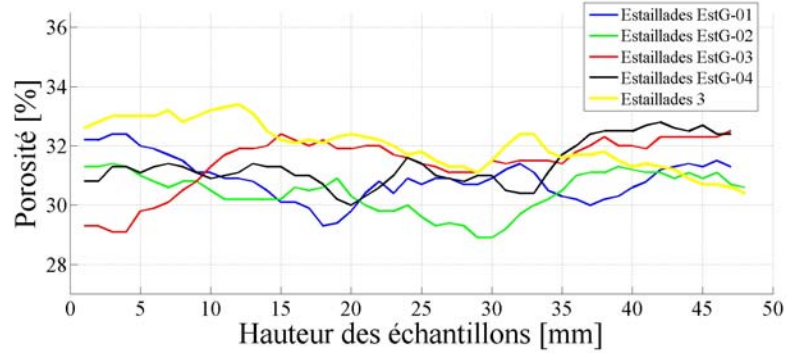


Figure 3.2: Profils de porosité obtenus par tomographie à rayons X sur cinq échantillons sains de calcaire des Estailades. La porosité initiale est spatialement hétérogène. L'échantillon n°3 a été utilisé dans une des expériences. Les échantillons ont été extraits perpendiculairement à la stratigraphie.

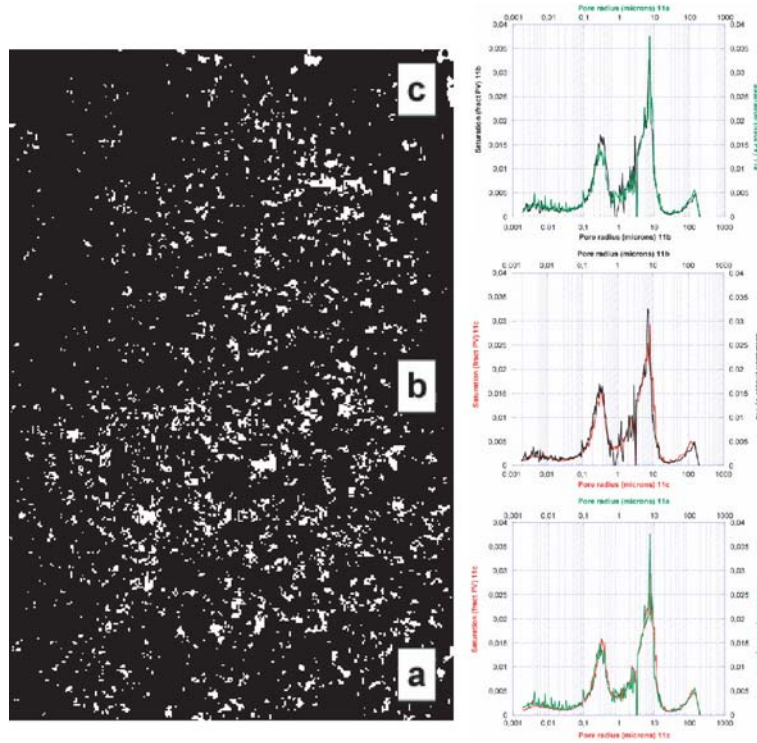


Figure 3.3: Mesures par porosimétrie-Hg de la porosité d'un échantillon de calcaire des Estailades. Les mesures ont été effectuées à trois niveaux différents de l'échantillon : a, b et c indiqués sur la radiographie de l'échantillon, sur la gauche de la figure. Le calcaire des Estailades présente trois types de pores dont les rayons d'accès sont situés vers 8 à 9 μm , vers 0,2 à 0,3 μm et vers 150 μm .

Deux échantillons de calcaire des Estailades ont été utilisés pour les expériences, les échantillons n°1 et n°3. La porosité du premier échantillon n'a pas été mesurée, elle a donc été estimée en utilisant les résultats de tomographie à rayons X effectuée après l'expérience. La porosité initiale moyenne a été calculée en ne considérant que le 1/3 central de l'échantillon, la partie la moins affectée. La porosité moyenne de l'échantillon n°1 a été estimée à 30,6% (Tableau 3.2). La porosité moyenne du deuxième échantillon utilisé (l'échantillon n°3), estimée à partir des mesures par tomographie, est de 32% (Tableau 3.2).

	Porosité (%)	Perméabilité (mD)	Hauteur (mm)	Diamètre (mm)
Estailades 1	$\approx 30,6$	271	50,6 ^a	25,0 ^a
Estailades 3	$\approx 32,0$	271	50,9	24,9
Lavoux W526	$\approx 22\%$	8,9	45,6 ^b	22,4 ^b
Lavoux W520	≈ 24	14,1	45,6 ^b	22,4 ^b
Lavoux W516	$\approx 24,5$	7,0	45,6 ^b	22,4 ^b
Lavoux W525	$\approx 24,8$	8,2	45,6 ^b	22,4 ^b
Grès	≈ 16	461	51,3 ^c	23,0 ^c

^aDimensions moyennes mesurées sur des échantillons similaires de calcaire des Estailades

^bDimensions moyennes mesurées sur des échantillons similaires de calcaire de Lavoux

^cDimensions moyennes mesurées sur des échantillons similaires du même grès

Tableau 3.2: Caractéristiques pétrophysiques et dimensions des échantillons utilisés pour les expériences.

3.3.2 Le calcaire de Lavoux

Le deuxième calcaire utilisé pour les expériences est un calcaire du Dogger du Bassin parisien : le calcaire de Lavoux “roche fine”. Ce calcaire provient d’une carrière située dans le Sud-Ouest du bassin de Paris près de Poitiers. C’est un “grainstone” à péloïdes, oolithes et bioclastes (surtout des fragments d’échinodermes avec un ciment à croissance syntaxiale) (Brosse, 2005). Les péloïdes sont micritiques et, de même que les oolithes, sont microporeux, contrairement aux fragments d’échinodermes (Figure 3.4). Ce calcaire est très largement composé de calcite, avec, comme pour le calcaire des Estailades, un peu de dolomite et de silice (Tableau 3.1). Les résultats ont été obtenus sur cinq échantillons différents, l’erreur sur la quantité de calcium était de 0,5%.

La porosité de ce calcaire est plus homogène que celle du calcaire des Estailades. La Figure 3.5 présente le profil de porosité des quatre échantillons de calcaire de Lavoux utilisés pour les expériences. Sauf pour l’échantillon W526, la porosité de chaque échantillon reste assez homogène sur toute sa longueur. La porosité moyenne de ces quatre échantillons est de 23,9%.

Le spectre de porosimétrie-Hg présente une bi-modalité, avec des rayons d’accès aux plus grands pores de 1 à 2 μm , et des rayons d’accès aux micro pores de 0,2 à 0,3 μm (Figure 3.6). La perméabilité du calcaire de Lavoux est d’environ 10 mD, et la taille des grains d’environ 100-200 μm . La surface spécifique de ce calcaire par mesure BET est d’environ 0,81 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (valeur moyenne calculée à partir de 6 mesures).

Les quatre échantillons de calcaire de Lavoux utilisés pour les expériences sont les échantillons W526, W520, W516 et W525. Ces quatre échantillons proviennent d’un même bloc de calcaire de Lavoux. La porosité et perméabilité (mesurée à l’air) des échantillons sont données dans le Tableau 3.2.

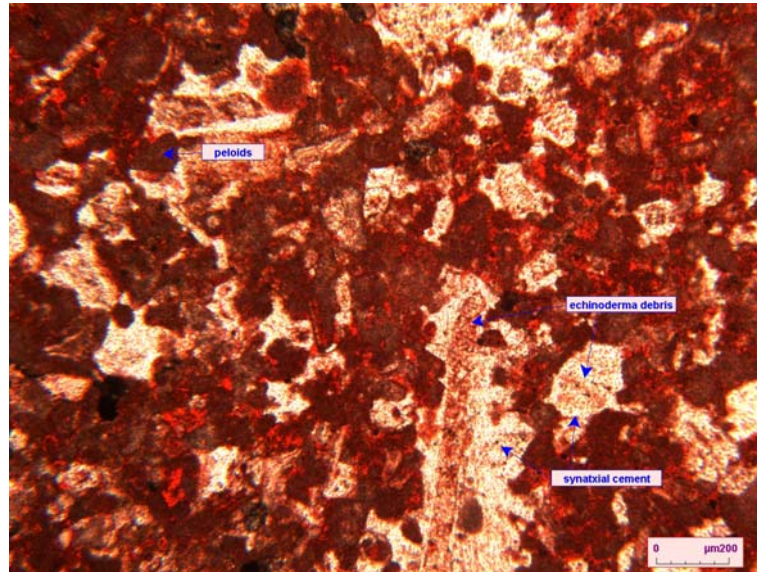


Figure 3.4: Observation sous lumière naturelle d'une lame mince de calcaire de Lavoux après imprégnation à la résine époxy rouge.

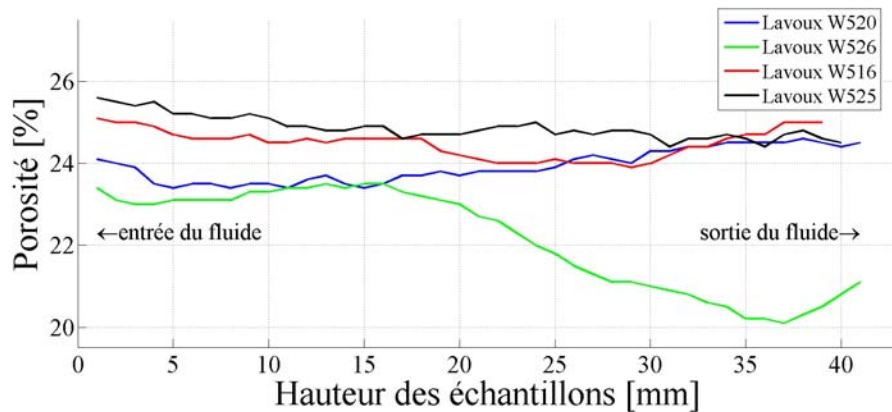


Figure 3.5: Profils de porosité des quatre échantillons de calcaire de Lavoux utilisés pour les expériences. La porosité moyenne des échantillons est de 23,9%.

3.3.3 Le grès triasique de Villefranche-sur-Cher

La troisième roche utilisée pour les expériences est un grès triasique, fourni par Gaz De France, provenant d'un forage à une profondeur de 1415,75 m, à Villefranche-sur-Cher (entre Blois et Bourges). Ce grès est constitué d'un assemblage de grains de quartz (73%) et de feldspath potassique (15%) de taille millimétrique, cimentés principalement par de la dolomite (Figure 3.7 et le Tableau 3.1). Les résultats ont été obtenus sur deux échantillons provenant du même forage, l'erreur sur la quantité de silicium était de 0,8%.

Les profils de porosité des trois échantillons provenant du même forage sont présentés sur la Figure 3.8. La porosité des trois échantillons était très proche, en moyenne 15,8%. Cependant, la porosité est relativement hétérogène sur la hauteur d'un échantillon. En l'absence de données de calibration, les mesures par tomographie aux rayons X n'ont pas permis de quantifier les variations de porosité au sein de l'échantillon de grès. Seule une interprétation qualitative a

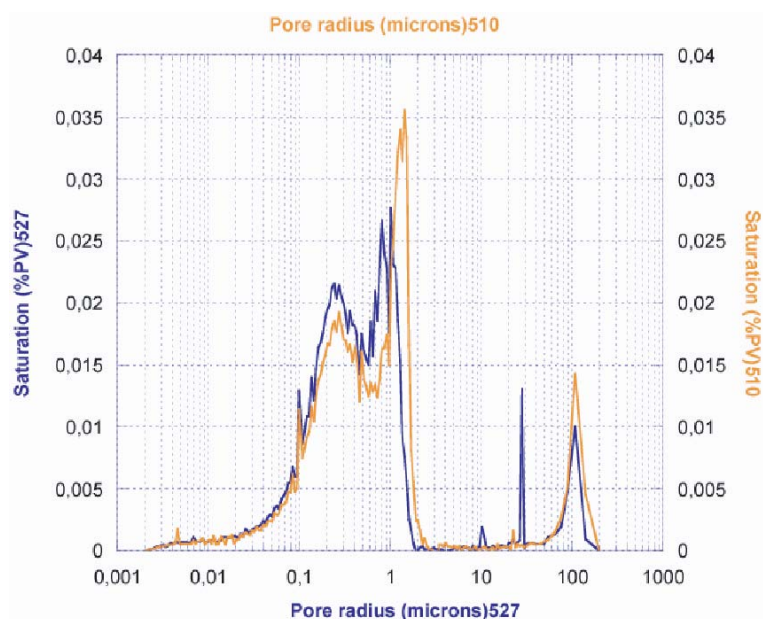


Figure 3.6: Double porosité mesurée par porosimétrie-Hg sur deux échantillons de calcaire de Lavoux. Un échantillon dit “homogène”, l'échantillon W510, et un échantillon dit “hétérogène”, l'échantillon W527. Le spectre de porosimétrie présente une bi-modalité avec des rayons d'accès aux pores de 1 à 2 μm et de 0,2 à 0,3 μm .

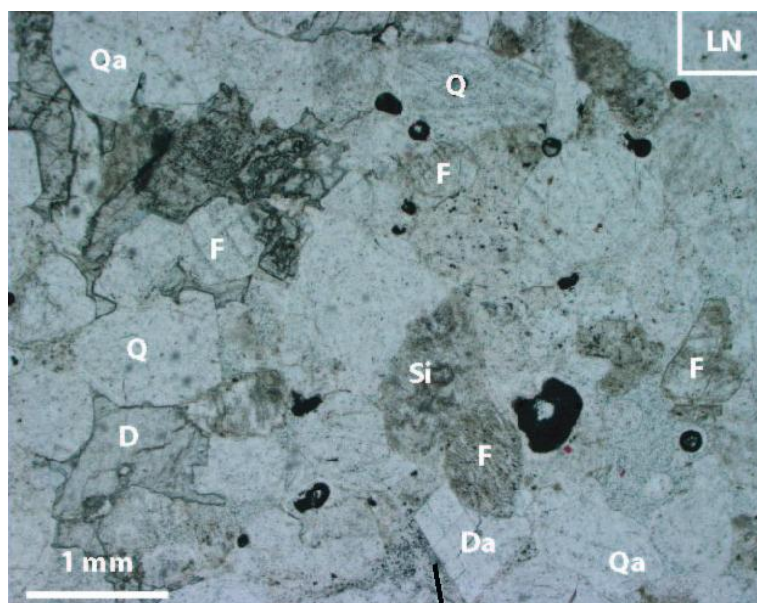


Figure 3.7: Lamme mince du grès de Villefranche-sur-Cher contenant principalement du quartz et environ 15% de feldspath cimenté par de la dolomite et un peu de calcite (D - dolomite; Da - dolomite automorphe; F - feldspath; Q - quartz; Qa - quartz automorphe; Si - silice amorphe).

pu être faite sur cet échantillon.

Seul l'échantillon VR51-03 a été utilisé pour les expériences, sa porosité et sa perméabilité moyenne étaient respectivement de 15,8% et de 461 mD (Table 3.2). Une tentative d'expérience a été faite sur un autre échantillon (VR51-01), mais l'échantillon a été détruit au cours du montage.

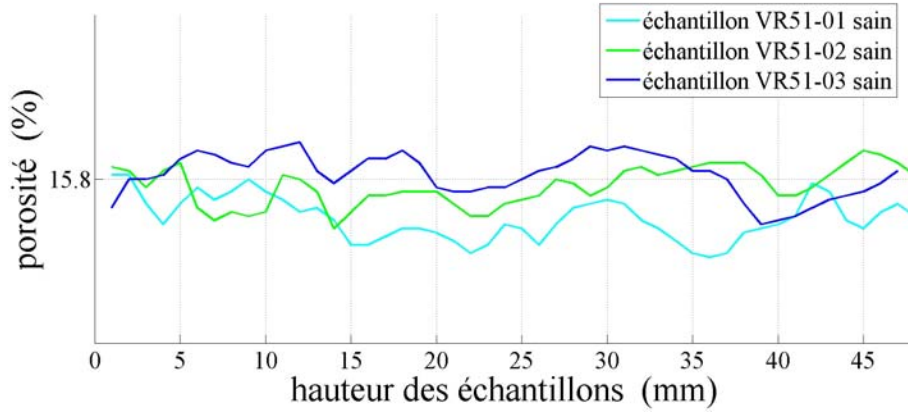


Figure 3.8: Profil de porosité de l'échantillon de grès arkosique obtenu par tomographie à rayons X. Par manque de données de calibration, la porosité n'a pu être évaluée précisément. D'autres mesures ont données des porosités moyennes de 15,7% pour l'échantillon VR51-01, et de 15,8% pour les échantillons VR51-02 et VR51-03.

3.4 Le dispositif expérimental

Les expériences ont été menées dans deux cellules triaxiales spécialement adaptées pour ces expériences (Figures 3.9 & 3.10). Elles peuvent accueillir des échantillons de roche d'un diamètre maximum de 25 mm et d'une longueur maximum de 51 mm. Les cellules triaxiales permettent de replacer les échantillons de roche dans des conditions de température et de pression caractéristiques des réservoirs potentiels pour la séquestration du CO₂. Au cours des expériences, les contraintes verticale (σ_1) et horizontale (σ_3), ainsi que la température (T), la pression du fluide (p_f) et son débit peuvent être contrôlés indépendamment. Le protocole expérimental permet de suivre en continu la déformation verticale (ϵ) d'un échantillon et de suivre l'évolution de la composition du fluide suite à son passage au travers de l'échantillon.



Figure 3.9: La salle d'expérience avec les deux cellules triaxiales au centre de la photo. L'autoclave est sur la gauche, avec les deux pompes près du sol. Les boîtiers de contrôle de la température sont accrochés au mur, à côté des tableaux permettant de contrôler les pressions. Les données sont enregistrées sur le PC sur la droite de la photo.

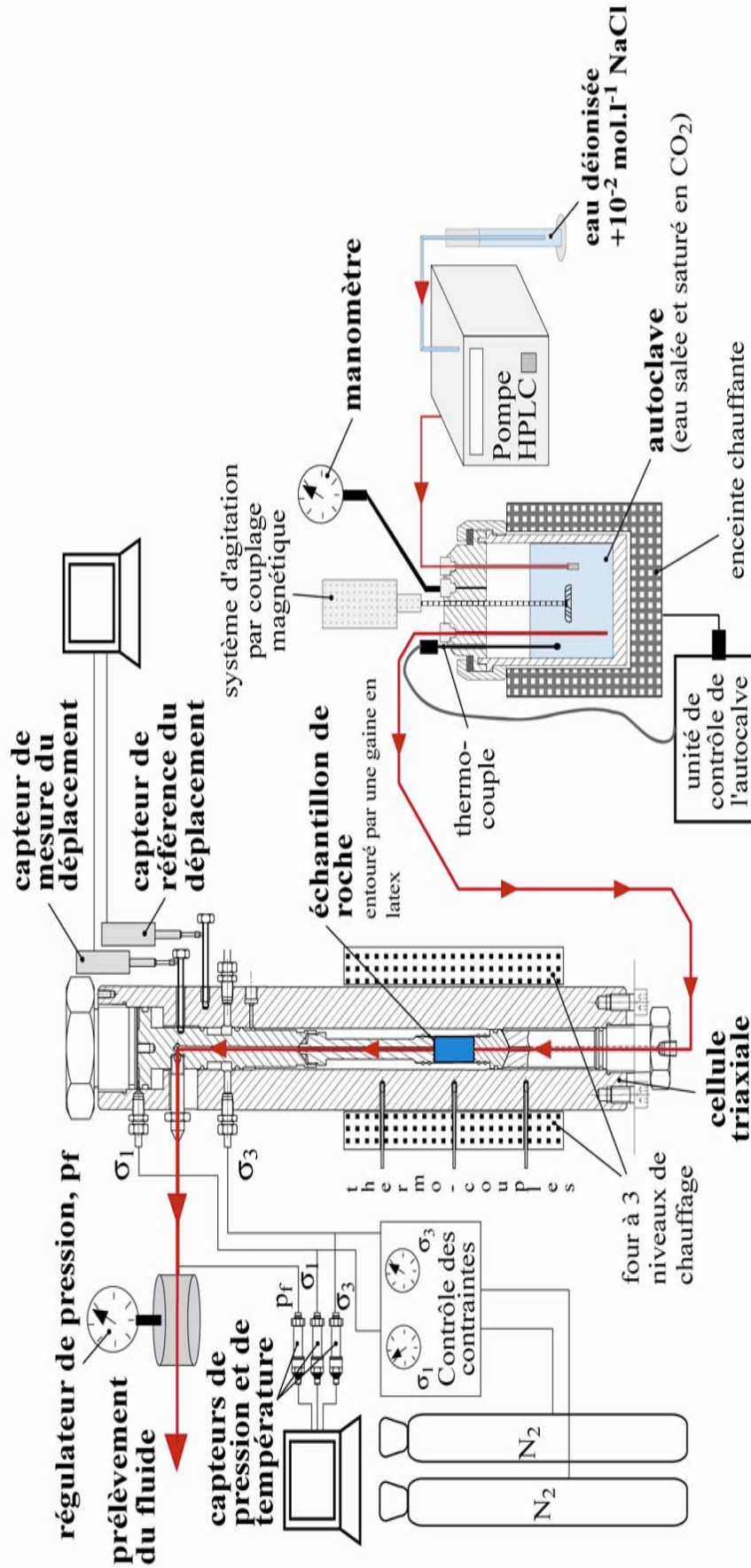


Figure 3.10: Plan d'une des deux cellules de compaction sous contrainte, dans sa configuration pour l'injection du fluide à forte pression partielle de CO_2 . L'eau salée à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de NaCl est injectée dans l'autoclave situé en aval de la cellule triaxiale, où elle est saturée en CO_2 . Le CO_2 provient de neige carbonique introduite dans l'autoclave avant l'expérience. Dans l'autoclave, le mélange entre l'eau et le CO_2 se fait à température et pression contrôlées. Après saturation, le fluide est dirigé vers la cellule triaxiale, où il traverse l'échantillon de bas en haut. Le fluide est réparti sur la surface d'entrée de l'échantillon grâce à une pièce en forme de toile d'araignée. Dans la cellule triaxiale, l'échantillon est sous un état de contrainte et à une température proches de ceux d'un réservoir où pourrait être stocké du CO_2 . Après son passage au travers de l'échantillon, le fluide est récupéré après le régulateur de pression pour être analysé. Deux capteurs de déplacement (un pour la mesure et un deuxième comme référence) mesurent en continu la déformation uniaxiale de l'échantillon au cours de l'injection du fluide. La pression du fluide et les contraintes verticale et horizontale sont également mesurées en continu grâce à trois capteurs de pression.

3.4.1 La contrainte de confinement

Afin d’optimiser les quantités de CO_2 stockées dans une formation géologique, les réservoirs situés à plus de 750 m de profondeur sont préférables. En effet, dans les conditions de pression et de température présentes au-delà de cette profondeur, le CO_2 est sous la forme supercritique. Or, au delà du point critique ($T_c = 31,05^\circ\text{C}$ et $P_c = 7,4$ MPa pour le CO_2 pur), la densité du CO_2 est bien supérieure à celle d’un gaz, entre 300 et 700 kg.m^{-3} , ce qui permet un gain de volume appréciable pour le piégeage.

A cette profondeur, avec une densité moyenne de la roche réservoir de 2200 kg.m^{-3} , la pression lithostatique verticale est d’environ 16 MPa. Avec un rapport des contraintes d’environ 0,7, la contrainte lithostatique horizontale correspondante est d’environ 12 MPa. Pour toutes les expériences, sauf la première expérience sur l’échantillon n°1 de calcaire des Estaillades, les contraintes de confinement sont proches de ces valeurs. Les détails sur les historiques des contraintes de confinement sont données dans la partie 3.5 et dans le Tableau 3.5.

Les contraintes de confinement sont imposées grâce à de l’azote sous pression. La contrainte verticale (σ_1) est appliquée par l’intermédiaire d’un piston en contact direct avec la face supérieure de l’échantillon. La contrainte horizontale (σ_3) est imposée sur toute la surface cylindrique de l’échantillon par l’intermédiaire d’une gaine en latex qui enrobe l’échantillon (gaine PIERCAN, $\phi = 22$ mm, longueur 120 mm, bouts ouverts, épaisseur 5/10 mm initialement puis 15/10 mm afin de mieux résister à la différence de pression entre l’intérieur et l’extérieur de l’échantillon). Cette gaine assure une double fonction. En plus de permettre une application uniforme de la contrainte, elle canalise le fluide dans l’échantillon et évite les échanges de fluide entre l’intérieur et l’extérieur de l’échantillon. Entre les bouteilles d’azote et les cellules triaxiales, deux niveaux de détendeurs (avec manomètres) permettent de réduire la pression des bouteilles, et contrôler plus facilement les contraintes imposées. Le choix de bouteilles d’azote a été motivé par le fait qu’ainsi la pression est contrôlée de manière passive, et n’est donc pas affectée par d’éventuelles coupures électriques.

3.4.2 La température

Chaque cellule triaxiale est entourée d’un four piloté par un boîtier de contrôle indépendant (four AET technologie, Meylan). Le four comprend trois éléments chauffants à forte inertie qui entourent la cellule à différentes hauteurs et qui sont contrôlés par trois thermocouples et un système de PID (Proportional Integral and Derivative control). Chaque four est entouré d’une épaisse couche d’isolant thermique. La température des expériences a été choisie pour être en cohérence avec les contraintes de confinement et correspondre à la température d’un réservoir situé à environ 750 m de profondeur. Ainsi, comme le gradient géothermique naturel est d’environ 20 à 30°C par kilomètre, et que la température moyenne à la surface de la Terre est de 15°C , le choix a été fait de fixer la température de toutes les expériences à $T = 40^\circ\text{C}$ (la température était différente uniquement pour la première expérience sur l’échantillon de calcaire des Estaillades). Cette température est légèrement supérieure à la température moyenne à 750 m de profondeur, mais d’un point de vue expérimental, cela permet d’accélérer la cinétique des réactions chimiques, et potentiellement d’accroître la vitesse de déformation des échantillons.

3.4.3 Composition théorique des fluides injectés

L'injection de CO_2 dans une formation géologique va perturber l'équilibre chimique entre le fluide déjà en place et la roche. Afin d'évaluer l'effet du CO_2 sur la déformation d'une roche, deux mélanges, avec des pressions partielles de CO_2 différentes, ont été injectés au travers des échantillons. (1) Soit un fluide à faible pression partielle de CO_2 (pression partielle de CO_2 atmosphérique : $\log(p_{\text{CO}_2}) = 10^{-3.5}$). (2) Soit, le même fluide avec une forte pression partielle de CO_2 , égale à la pression du fluide (la pression hydrostatique). Afin de pouvoir facilement suivre l'évolution de la composition des fluides, et d'accélérer potentiellement les déformations, on injecte de l'eau déionisée en équilibre avec la pression partielle de CO_2 souhaitée. Les fluides sont également légèrement salés ($10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de NaCl), afin de faciliter les simulations géochimiques et de disposer d'une réserve alcaline qui favorise la dissolution du calcaire (seule la première expérience sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades ne contenait pas de NaCl).

L'injection du fluide à faible p_{CO_2} se fait directement dans la cellule triaxiale, alors que pour l'injection du fluide à forte pression partielle de CO_2 , le mélange entre l'eau salée et le CO_2 est préparé dans un autoclave situé en amont de la cellule triaxiale (PARR Instrument 4250 Series). Dans l'autoclave, le mélange est effectué aux température et pression désirées pour l'injection. Pour préparer le mélange, l'autoclave est initialement rempli, à température ambiante, avec de la glace carbonique. L'autoclave est ensuite scellé puis chauffé à la même température que celle des cellules triaxiales. La pression dans l'autoclave atteint alors environ 6 MPa. Puis de l'eau salée est injectée dans l'autoclave jusqu'à atteindre la pression d'injection désirée. Au final, l'autoclave contient un mélange biphasique : une eau légèrement salée saturée en CO_2 avec une forte pression partielle de CO_2 , localisée au fond de l'autoclave, et du CO_2 supercritique, dans la partie supérieure de l'autoclave. L'homogénéité du mélange est assurée par une agitation continue du fluide, un temps de résidence du fluide supérieur à 70 jours, et par le fait que la pompe injecte les 7 millilitres d'eau quotidiens goutte-à-goutte par le haut de l'autoclave. L'eau saturée en CO_2 est évacuée par le bas de l'autoclave.

La pression du mélange contenu dans l'autoclave, ainsi que dans tout le circuit d'injection (de la pompe à la sortie de la cellule triaxiale) est fixée par un régulateur de pression (Grove Mity Mite® S91XW) situé à la sortie de la cellule triaxiale. Lors de l'injection du fluide à forte pression partielle de CO_2 , la p_{CO_2} du fluide est égale à sa pression : $p_{\text{CO}_2} = p_f$. La pression imposée par le régulateur de pression correspond à la pression hydrostatique à 750 m de profondeur, soit environ 8 MPa (voir les détails dans la partie 3.5 et dans le Tableau 3.5).

Pour chaque préparation de mélange $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, la quantité de glace carbonique initialement introduite dans l'autoclave était d'au moins 500 g, soit environ 12,5 mol de CO_2 . Etant donné la solubilité du CO_2 dans l'eau ($1,45 \text{ mol.l}^{-1}$ pour une p_{CO_2} de 8.2 MPa et une température de 40°C , et le volume total d'eau injecté pendant une expérience (inférieur à 3 litres), le CO_2 était toujours en excès.

Composition mesurée des fluides injectés

La composition de l'eau injectée est régulièrement analysée au cours des expériences. Comme il s'agit d'une eau déionisée, elle ne doit donc pas, théoriquement, contenir d'autres éléments que les $1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de NaCl qui y sont ajoutés (excepté pour la première expérience avec l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades qui contenait de l'eau pure).

Les moyennes des résultats des analyses effectuées sur les fluides injectés sont présentées dans le tableau 3.3 (les mesures ont été effectuées par ICP-AES, voir les détails dans la partie 3.4.9). Comme attendu, le seul élément dont la concentration est significative est le sodium

(Na⁺). D'autres éléments sont également détectés, mais leur concentration est inférieure à la limite de détection de l'ICP-AES, et ne sont donc pas significatives.

($\times 10^{-6}$ mol.l ⁻¹)	Ca	K	Si	Mg	Na	Sr	Fe	Mn	Al	B
Estailades n°1	0	0	5,0	0	0	0	0	0	0	0,4
Estailades n°3	0	7,1	2	10,2	$9,0 \times 10^{+3}$	0	0	0	0	1,8
Lavoux W526	1,8	8	2,1	0	$8,5 \times 10^{+3}$	0	0,1	0	0,3	0,2
Lavoux W520	0	30	2,5	0	$9,1 \times 10^{+3}$	0	0	0	0	0
Lavoux W516	0	0	2,1	3,1	$9,3 \times 10^{+3}$	0	2,5	0	0	0,5
Lavoux W525	0	0	3,1	0	$9,85 \times 10^{+3}$	0	0	0	0	0
Grès VR51-03	0,9	2,6	5,2	0	$8,8 \times 10^{+3}$	0	2,3	0,1	0	0

Tableau 3.3: Composition chimique moyenne des fluides injectés au travers de chaque échantillon.

La concentration en sodium des fluides avant injection est légèrement plus faible que les 10^{-2} mol.l⁻¹ théoriquement ajoutée.

3.4.4 L'injection des fluides

Le CO₂ sera stocké dans des aquifères plus ou moins actifs, dans lesquels, après la fin de la période d'injection, la vitesse du fluide sera contrôlée par la vitesse naturelle de l'aquifère. Une pompe Knauer WellChrom HPLC Pump K-1001 (High Performance Liquid Chromatography), dont le débit peut varier de 0,001 ml.min⁻¹ à 10 ml.min⁻¹, a été utilisée pour l'injection des différents fluides. Pour tous les échantillons, le débit d'injection du fluide est fixé à $8,3 \cdot 10^{-11}$ m³.s⁻¹ (0,005 ml.min⁻¹). La vitesse du fluide dans les échantillons est d'environ $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ m.s⁻¹ (Tableau 3.5), vitesse légèrement supérieure à celle d'un aquifère actif (De Marsily, 1986), mais le plus faible qu'il nous était possible d'assurer. Au début de chaque injection, le débit était plus élevé, le temps de compenser la pression et que le fluide commence à sortir de la cellule triaxiale. Ce débit plus élevé, dont l'objectif était de saturer plus rapidement l'échantillon, s'est avéré problématique pour faire une étude précise de la déformation observée au début de chaque injection. Ce paramètre n'a donc pas pu être pris en compte pour l'analyse des résultats effectuée dans la section 4.2.

Afin de contrôler le débit du fluide, les volumes de fluide injectés et récupérés sont mesurés régulièrement. De manière pratique, un débit de 0,005 ml.min⁻¹ est le débit régulier minimum que peut imposer la pompe dans les conditions expérimentales, et ce débit permet de faire des prélèvements de fluide réguliers, avec une période de 1,5 jour.

Lors de l'injection du fluide à faible pCO₂, la pompe injecte directement le fluide dans la cellule triaxiale, alors que pour l'injection du fluide à forte pCO₂, la pompe injecte l'eau dans l'autoclave, puis le mélange est dirigé vers la cellule triaxiale (Figure 3.11). Entre l'autoclave et la cellule triaxiale, le mélange se déplace dans un capillaire chauffé à la température de l'essai afin d'éviter toute modification des paramètres thermodynamiques du mélange.

Le fluide est injecté par le bas de la cellule triaxiale, traverse l'échantillon, et sort par le

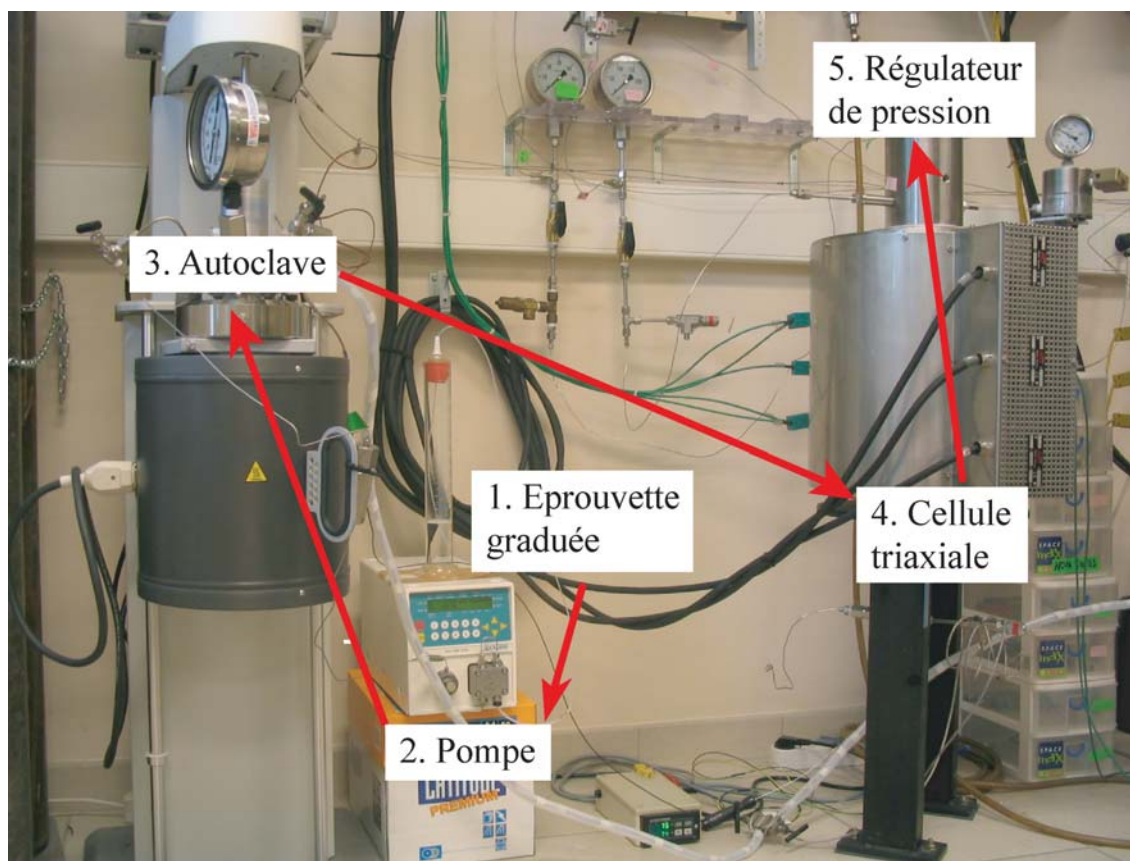


Figure 3.11: Photo d'une des cellules illustrant le parcours du fluide dans sa configuration pour l'injection du fluide à forte p_{CO_2} . La pompe injecte l'eau salée, située dans l'éprouvette graduée, dans l'autoclave où s'effectue le mélange avec le CO_2 , à la température et à la pression d'injection. Le fluide est ensuite poussé vers la cellule triaxiale où il traverse l'échantillon du bas vers le haut. La pression et la circulation du fluide sont contrôlées par le régulateur de pression situé à la sortie de la cellule triaxiale.

haut. Afin de le répartir au mieux dans l'échantillon, la pièce métallique en contact avec la partie inférieure de l'échantillon est usinée en forme de toile d'araignée. La circulation et la sortie du fluide ne sont possibles que lorsque la pression au sein du circuit d'injection dépasse la pression fixée par le régulateur de pression. Le régulateur de pression est composé d'une valve qui ne laisse sortir le fluide que lorsque sa pression est supérieure à la pression interne du régulateur. En fonction de la qualité du régulateur de pression, les variations de pression du fluide au cours de l'injection sont plus ou moins importantes. Les variations de pression maximales ont été mesurées pendant l'expérience sur l'échantillon W516 de calcaire de Lavoux (Figure 3.12). Les variations peuvent être induites par le fonctionnement du régulateur de pression lui-même, ou par l'évolution d'un paramètre extérieur, comme la température (qui influe sur le régulateur de pression). Ainsi, sur la Figure 3.12, le maximum et le minimum de la courbe de pression du fluide pour l'échantillon Lavoux W520 correspondent à un maximum et un minimum de la température. C'est variation de pression du fluide ne permettent pas de connaître la perméabilité des échantillons.

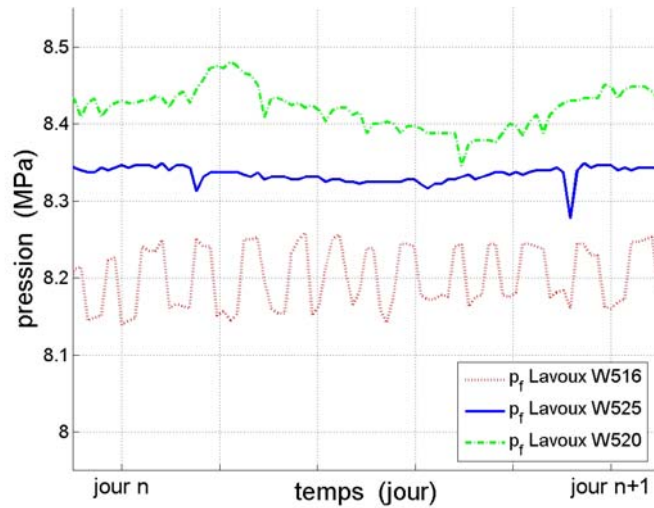


Figure 3.12: Evolution de la pression du fluide au cours des expériences avec les échantillons W520, W516 et W525 de calcaire de Lavoux.

A partir des caractéristiques des échantillons (dimensions et porosité) et du débit d'injection, le temps de résidence théorique, t_r , du fluide dans les échantillons peut être estimé par :

$$t_r = \frac{Volume_{total} \times \phi}{Débit} \quad (3.1)$$

Comme les échantillons ont des dimensions similaires, le temps de résidence théorique du fluide dépend principalement de la porosité de la roche. Le temps de résidence théorique du fluide de chaque échantillon varie entre une demi-journée, pour l'échantillon de grès, à une journée, pour le calcaire des Estailades. Les caractéristiques de chaque échantillon sont données dans le Tableau 3.5.

Régularité du débit du fluide Lors de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} au travers des échantillons, le débit du mélange est très sensible aux variations de température dans l'autoclave. De faibles variations de température peuvent augmenter ou diminuer la pression et,

ainsi, accélérer ou diminuer ponctuellement le débit du fluide. Malgré l'onduleur installé avec l'autoclave, des coupures de courant n'ont pu être évitées. Lors d'une coupure, le chauffage de l'autoclave s'arrête, induisant une diminution de la température et de la pression du mélange ; la pression n'étant plus suffisante, l'injection s'arrête. Lors de la remise en route de l'autoclave, la température et la pression remontent rapidement, le fluide peut à nouveau circuler au travers de l'échantillon. Cependant, afin d'éviter une sortie brutale du fluide, une précaution doit être prise : la vanne à la sortie de l'autoclave doit rester fermée le temps que la température et la pression du mélange soient stabilisées. Une fois que ces deux paramètres sont constants dans le temps, l'injection peut alors reprendre. Un débit plus important que le débit théorique du fluide est cependant inévitable lors de l'ouverture de la vanne de l'autoclave. En effet, le fluide injecté pendant la coupure de courant induit, pour une même température, une pression plus élevée que la pression avant l'arrêt du chauffage de l'autoclave. Ce débit plus important ne dure que quelques heures, le temps que l'eau en excès soit évacuée ; le débit du fluide redevient alors à nouveau régulier.

L'utilisation d'une pompe seringue aurait permis d'éviter ce genre de déconvenue, cependant, le coût de ce genre de matériel est largement plus élevé que le coût des pompes utilisées pour les expériences.

3.4.5 Les mesures de la déformation

La mesure de la déformation des échantillons au cours du temps est la partie la plus critique du protocole expérimental. Les processus de déformation étudiés sont très lents et induisent, sur quelques mois, des déformations de l'ordre de 1×10^{-3} . Au cours des expériences, seule la déformation verticale des échantillons est mesurée en continu. La mesure est effectuée par deux capteurs de déplacement incrémentaux (capteurs LE/12/E IP50 Solartron) fixés à l'extérieur des cellules (Figure 3.10). Les quatre capteurs (deux par cellule) sont reliés à un PC par une carte PCMCIA ORBIT sur lequel est enregistrée en continu la valeur des déformations avec une fréquence de trois mesures par heure. Pour chaque cellule, le premier capteur mesure le déplacement vertical du piston en contact direct avec la surface supérieure de l'échantillon et le deuxième capteur mesure la déformation du système de mesure, afin de vérifier la stabilité des mesures au cours du temps.

Pour tous les échantillons, à l'exception du premier échantillon de calcaire des Estailades (à cause de fortes variations de température) et de l'échantillon de grès (à cause de la très faibles déformations de l'échantillon), la déformation mesurée par le capteur de référence est inférieure à 3% de la déformation mesurée par le capteur de mesure Figure 3.13 .

La résolution des capteurs est de $0,05 \mu\text{m}$ (déplacement minimum mesurable) et leur précision de $0,4 \mu\text{m}$ (précision sur la mesure absolue du déplacement). Grâce à ces caractéristiques, des vitesses de déformation de 10^{-12} s^{-1} ont pu être mesurées avec une bonne précision au cours des expériences.

Les résultats de ces mesures sont présentés par la suite en termes de déformation, ϵ , et de vitesse de déformation, $\dot{\epsilon}$. Comme l'illustre la Figure 3.14, les déformations sont calculées directement à partir des déplacements mesurés et de la longueur initiale des échantillons :

$$\epsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} \quad (3.2)$$

avec l_0 , la longueur initiale de l'échantillon, et l , sa longueur à un instant t . En pratique, les capteurs de déplacement mesurent directement les variations de hauteur $(l - l_0)$ de l'échan-

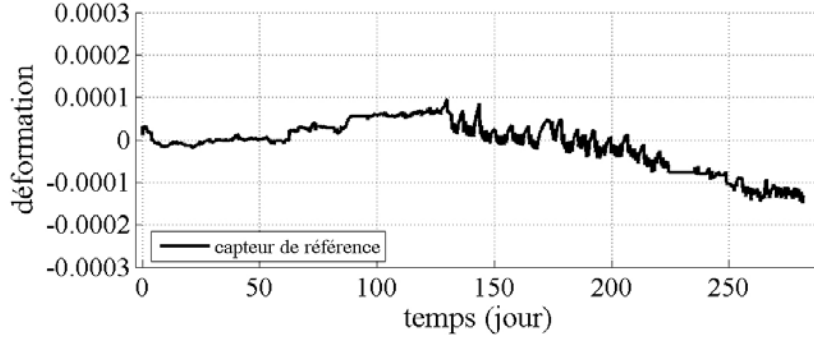


Figure 3.13: Déformation mesurée par le capteur de référence au cours de l'expérience sur l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux. Sur une durée de 285 jours, la dérive du capteur est inférieure à $\pm 1,5 \times 10^{-4}$.

tillon. La déformation est obtenue en divisant la mesure des capteurs de déplacement par la hauteur initiale des échantillons. Etant donné les faibles déformations mesurées ($\epsilon < 0,013$ pour toutes les expériences), la longueur initiale, l_0 , des échantillons a été supposée constante pendant la durée de chacune des expériences.

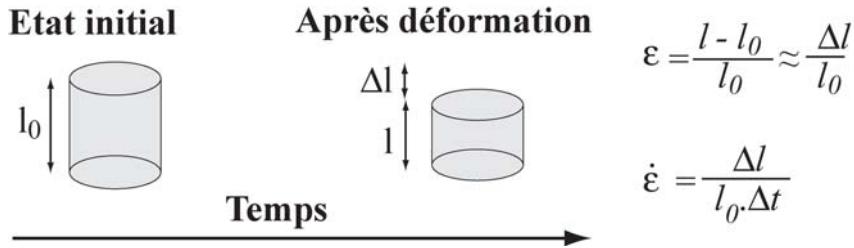


Figure 3.14: Illustration de la déformation d'un échantillon au cours du temps. La longueur initiale de l'échantillon, l_0 , est supposée constante au cours des expériences. La longueur l est la longueur "instantanée" de l'échantillon pendant l'expérience. En pratique, les capteurs de déplacement mesurent directement la distance $(l_0 - l)$.

Les vitesses de compaction sont définies positives, et sont calculées en considérant la déformation pendant un intervalle de temps donné :

$$\dot{\epsilon} = \left| \frac{\Delta \epsilon}{\Delta t} \right| \quad (3.3)$$

Les différentes vitesses de déformations sont calculées pendant des périodes où tous les paramètres expérimentaux sont constants sur des périodes de temps de plusieurs semaines.

Continuité des mesures de déplacement

Une erreur au niveau d'un capteur de mesure de déplacement peut provoquer l'arrêt de la mesure de ce capteur. En fonction du moment où l'erreur apparaît, la perte de données est de quelques dizaines de minutes ou de plusieurs jours. Pendant la période de dysfonctionnement, la déformation, ainsi que son évolution, ne sont pas connues. L'absence de mesure est particulièrement déplaisante lorsqu'il s'agit d'un capteur de mesure et non d'un capteur de référence. Afin de reprendre la mesure du capteur arrêté, comme les quatre capteurs fonctionnent en pa-

rallèle, ils doivent tous être réinitialisés. La remise à zéro induit alors un décalage des mesures qu'il faut prendre en compte lors du traitement des données.

De telles erreurs sont apparues de manière imprévisible au cours des expériences. Il n'a pas été possible d'en déterminer la cause malgré de nombreux tests, aussi bien au laboratoire que chez le constructeur.

3.4.6 La mesure des contraintes de confinement, de la pression du fluide et de la température

Après l'expérience sur le premier échantillon de calcaire des Estailades, le protocole expérimental a été amélioré. Lors des premières expériences, les différentes pressions étaient lues sur des manomètres une fois par jour, ce qui n'était pas suffisant pour détecter des variations éventuelles de ces paramètres. Pour les quatre échantillons de calcaire de Lavoux, pour l'échantillon de grès et pour l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades, six capteurs de mesure de pression ont été installés sur les deux cellules triaxiales (Figure 3.10). Ces capteurs de pression (Series 33X, Keller) ont ainsi permis de mesurer précisément et en continu (une mesure toutes les 20 minutes, comme pour les capteurs de déplacement), les pressions de confinement (σ_1 et σ_3), la pression du fluide (p_f), et la température de la salle d'expérience. La précision des capteurs est de 0,003 MPa sur la mesure de la pression et de 0,03°C sur la mesure de la température. Grâce à ces capteurs, les déformations élastiques induites par des variations de contrainte ont plus facilement été détectées et corrigées. Les capteurs ont mis en évidence des variations quotidiennes et hebdomadaires de la température, jusqu'à 5°C sur une journée malgré la climatisation de la salle d'expérience (Figures 3.15 et 3.16). Or, comme les contraintes de confinement sont imposées par l'intermédiaire d'un gaz, les variations de température induisent des variations des contraintes de confinement.

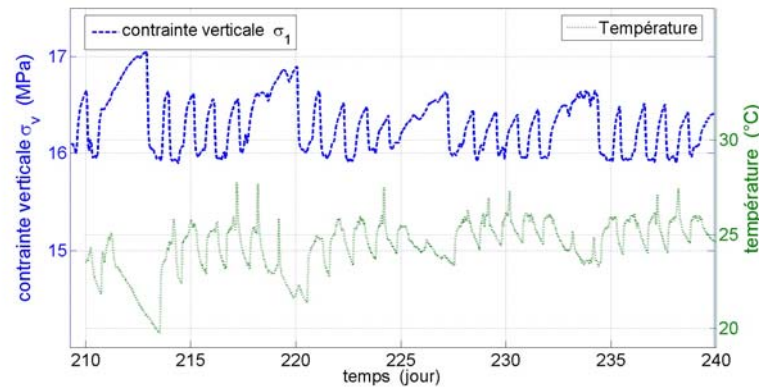


Figure 3.15: Influence de la température sur la contrainte verticale. Les variations journalières de température peuvent atteindre 5°C, et les variations de contrainte verticale 1,0 MPa au maximum.

Les Figures 3.15 et 3.16 montrent un exemple de l'influence de la température sur les contraintes verticale et horizontale. Elles sont extraites des mesures effectuées lors l'expérience sur l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux. La contrainte verticale est la plus largement et la plus rapidement affectée, elle suit les mêmes évolutions quotidiennes que celles de la température. Les variations de la contrainte horizontale sont moins importantes et plus lentes, elles suivent approximativement l'évolution de la température moyenne au cours du temps.

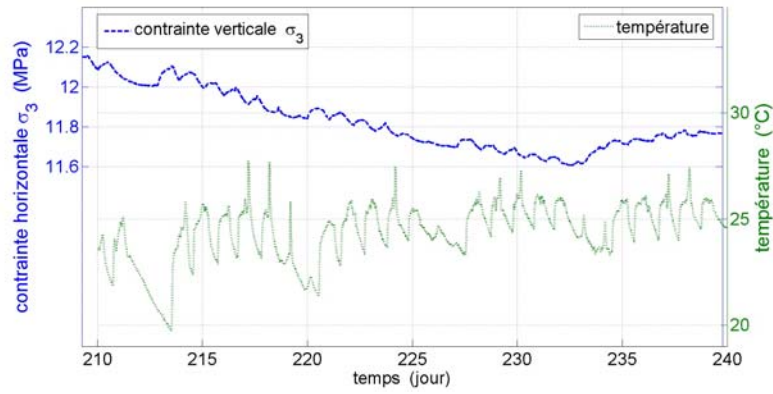


Figure 3.16: Influence de la température sur la contrainte horizontale. Les variations journalières de température peuvent atteindre 5°C , et les variations de contrainte horizontale $0,7\text{ MPa}$.

Les variations des contraintes de confinement induisent des variations de la déformation de l'échantillon. La déformation suit les mêmes évolutions que celles des contraintes (et que la température) (Figures 3.17 et 3.18).

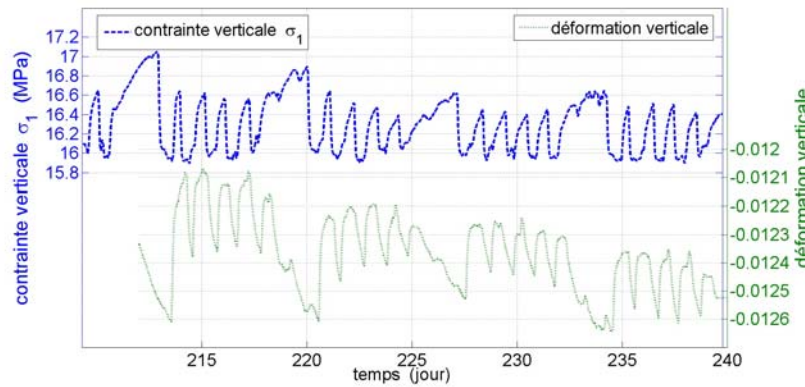


Figure 3.17: Influence de la contrainte verticale sur la déformation.

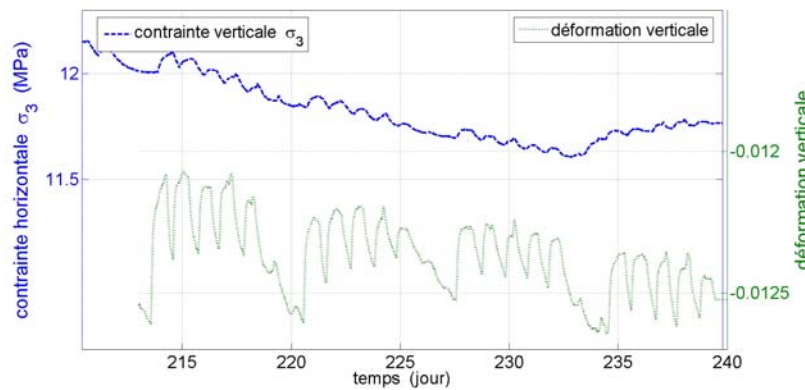


Figure 3.18: Influence de la contrainte horizontale sur la déformation.

Les déformations induites par les variations de température (et de contraintes de confinement) sont de faibles amplitudes ($\Delta\epsilon \approx 0,0005$) par rapport aux déformations mesurées sur plusieurs jours au cours des expériences. Par ailleurs, elles sont quasi réversibles, la déformation ne s'accumule pas au cours des cycles de variation de température. Ainsi, les variations de température ne semblent donc pas avoir influencé la déformation des échantillons, mais simplement avoir induit une plus grande variation de la déformation.

Interruption des mesures de pression

A plusieurs reprises, des erreurs dans le système de mesure des pressions ont provoqué l'interruption des mesures. Au moment de l'erreur, le temps entre deux mesures est réduit de 20 minutes à 20 secondes. La quantité de données augmente donc beaucoup plus rapidement, le système se sature et les mesures s'arrêtent. Quand le système s'arrête, toutes les mesures sont interrompues : contraintes verticale et horizontale, pression du fluide et température. Pendant des périodes de quelques jours, il n'est donc pas possible de connaître la valeur ni l'évolution des contraintes ou de la pression du fluide.

Afin de réduire l'occurrence de cette erreur, la solution la plus simple consiste à réinitialiser le système de mesure plus régulièrement pour vider la mémoire.

3.4.7 Difficulté de mesurer la perméabilité

Comme les expériences sont menées à pression de fluide constante et que les débits d'injection sont faibles, le dispositif expérimental n'a pas été conçu pour mesurer les variations de pression entre l'entrée et la sortie de la cellule triaxiale. Aucune mesure de perméabilité n'a été effectuée au cours ni après les expériences. Des expériences menées par [Guichet *et al.* \(2005\)](#) sur des échantillons de calcaire de Lavoux similaires ont montré que la variation de perméabilité au cours de l'injection d'un fluide acide n'était pas assez importante pour être mesurée, alors que le débit était 20 fois supérieur à celui de nos expériences.

3.4.8 Difficulté de mesurer le pH

La mesure du pH in situ au cours des expériences aurait apporté beaucoup d'informations sur la compréhension des réactions chimiques qui prennent place lors de la circulation des fluides dans les échantillons. Les difficultés pour mettre en place la mesure du pH proviennent du fait que la mesure doit se faire sous forte pression du fluide, avant le dégazage éventuel du fluide, et en continu sur plusieurs mois. Une petite cellule de mesure de pH sous contrainte a été fabriquée, avec une électrode à contact solide mise au point à l'Université de Moscou, permettant des mesures de pH à haute température et haute pression. Si la cellule de mesure et l'électrode pouvaient certes supporter des contraintes supérieures à 8 MPa, la médiocre stabilité des mesures au cours du temps ne nous a pas permis de calibrer correctement l'électrode, et donc de l'utiliser. En particulier, l'électrode nécessite d'être calibrée à l'aide d'un fluide de pH connu avant chaque mesure. Compte tenu de la complexité des cellules triaxiales, il n'a pas été possible de réaliser cette calibration in situ.

3.4.9 Suivi de la composition du fluide

Un des objectifs des expériences est de pouvoir suivre, en même temps que la déformation, l'évolution des interactions chimiques entre les fluides et les minéraux constitutifs des échantillons utilisés. Au cours des expériences, seul le fluide est donc récupéré pour être analysé (les gaz ne sont pas récupérés). Les prélèvements sont effectués dans des tubes à essai

à température ambiante et à pression atmosphérique. Etant donné la différence de solubilité des espèces chimiques entre les conditions de l'expérience et les conditions ambiantes, des précipités peuvent se former après prélèvement. Afin d'analyser l'ensemble des éléments transportés par le fluide, les échantillons sont acidifiés avant d'être analysés. L'acidification permet de se rapprocher de la solubilité des différentes espèces chimiques dans les conditions de l'expérience. L'inconvénient d'une telle technique est qu'elle ne permet pas de faire la part entre les éléments précipités dans le tube à essai et les éléments transportés sous forme solide par le fluide. L'acidification des échantillons s'effectue par l'ajout d'acide nitrique concentré à 68%.

Les analyses sont effectuées sur un ICP-AES Perkin Elmer Optima 3300 DV (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy). Les limites de détection et de quantification sont respectivement de l'ordre de 10 ppb ($\mu\text{g.l}^{-1}$) et 30 ppb ($\mu\text{g.l}^{-1}$) mais varient en fonction de l'élément, de sa concentration dans le fluide, et de la composition globale du fluide analysé.

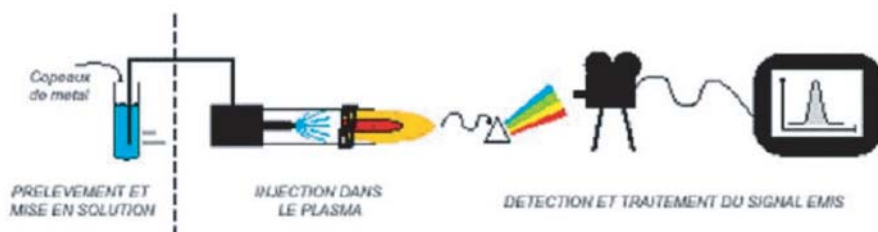


Figure 3.19: Schéma des grandes étapes de l'analyse par ICP-AES. Le fluide est vaporisé par un plasma. Les photons émis par les ions lors de leur retour à un état stable sont mesurés et quantifiés. Grâce à des courbes d'étalonnages, il est ensuite possible de connaître la concentration des différents éléments.

Lors d'une mesure par ICP-AES, le fluide est pulvérisé à travers un plasma d'argon dont la température avoisine 7000°C (Figure 3.19). Cette haute température permet de dissocier la matière en atomes et ions libres qui sont ensuite excités et ionisés. Leur retour à un état stable s'accompagne d'une émission de photons. La détection et la quantification de ces photons permettent, en comparant le signal à un signal connu, de déterminer la concentration des éléments dans le fluide analysé.

Pour les expériences, les différents éléments analysés sont : la silice (Si), le bore (B), l'aluminium (Al), le lithium (Li), le sodium (Na), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le titane (Ti), le fer (Fe), le potassium (K), le phosphore (P), le strontium (Sr) et le magnésium (Mn).

Etant donné les grands écarts de concentration entre certains éléments, les analyses sont effectuées en deux fois : une première mesure des espèces les plus concentrées (calcium, magnésium, potassium, sodium) à partir de solutions diluées, puis une deuxième mesure des espèces les moins concentrées à partir des solutions d'origine.

Les erreurs sur la mesure sont de deux types : l'erreur sur la précision et l'erreur d'exactitude. L'erreur sur la précision indique l'écart entre les valeurs d'une même mesure, et l'erreur sur l'exactitude indique l'écart entre la valeur réelle et la valeur mesurée (Figure 3.20).

Lors des analyses, trois mesures consécutives sont faites pour un même échantillon, l'erreur sur la précision est calculée par l'écart-type entre les trois valeurs obtenues. Avant et après chaque mesure, l'appareil est calibré avec des solutions standards dont la composition est connue. L'erreur sur l'exactitude est obtenue en comparant les mesures des standards à leur

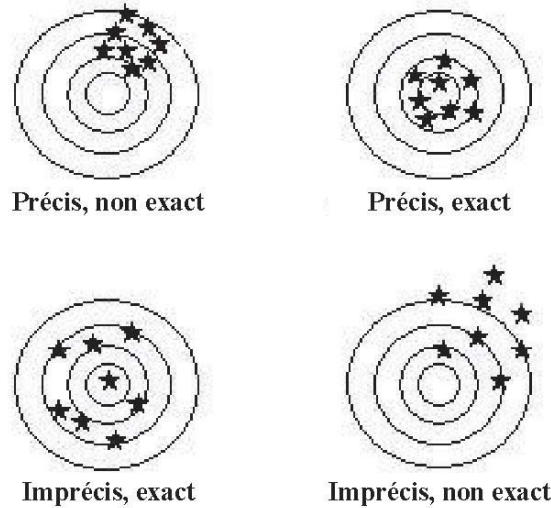


Figure 3.20: Illustrations des erreurs de précision et d'exactitude.

valeur réelle. Les mesures sont considérées comme correctes si l'erreur sur la précision et sur l'exactitude sont inférieures à 5%. Si ce n'est pas le cas, les mesures sont renouvelées.

3.5 Paramètres des expériences

3.5.1 Le protocole expérimental

3.5.1.1 Mise en route d'une expérience

Pour chaque échantillon, la mise en route de l'expérience est la même. L'échantillon sec est tout d'abord installé dans la cellule triaxiale. Les contraintes verticale et horizontale sont ensuite augmentées progressivement jusqu'à atteindre les contraintes souhaitées pour l'expérience. Cette étape de montage de l'échantillon et de mise sous contrainte est importante et difficile à réaliser, plusieurs échantillons ont été détruits à ce moment. Il faut :

- 1- que la contrainte verticale reste supérieure à la contrainte horizontale afin d'éviter que la gaine en latex ne se déplace, et que le gaz utilisé pour appliquer la contrainte horizontale ne s'échappe par l'intérieur de l'échantillon ;
- 2- que la différence de pression entre l'intérieur, p_f , et l'extérieur de l'échantillon, σ_3 , reste inférieure à 4 MPa pour ne pas percer la gaine ;
- et 3- que le rapport σ_3/σ_1 reste proche de 0,7 pour diminuer les risques d'abîmer ou de détruire l'échantillon. Lors de chaque essai, l'étape de mise sous contrainte a duré de deux à sept jours.

Arrivé à l'état de contrainte désiré, il faut attendre la stabilisation de la déformation induite par la mise sous contrainte. Après la stabilisation de la déformation ($\dot{\epsilon} < 5 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$), l'injection d'un fluide peut commencer. Pour toutes les expériences le débit du fluide est le même, fixé à $0,005 \text{ ml.min}^{-1}$ (le débit a seulement été augmenté à la fin de l'expérience sur l'échantillon de grès, voir la partie 3.5.8).

L'ensemble des expériences mises en place sont indiquées dans le Tableau 3.4.

3.5.1.2 Arrêt d'une expérience et démontage de l'échantillon

A la fin d'une expérience, l'échantillon doit être retiré de sa cellule triaxiale pour pouvoir être analysé par tomographie à rayons X. Cette étape consiste d'abord à diminuer progressivement les contraintes et la pression du fluide, puis à retirer l'échantillon de la cellule triaxiale. La diminution des contraintes doit se faire progressivement, et simultanément, afin de ne pas rompre l'échantillon fragilisé par l'expérience. Une fois que les pressions sont toutes à zéro, valeurs indiquées par les capteurs de pression, le démontage de la cellule triaxiale peut commencer. Le moment le plus critique dans le démontage est quand il faut décoincer l'échantillon situé au milieu de la cellule triaxiale. Cela doit se faire sans abîmer l'échantillon. Pour cela un petit outil a dû être fabriqué pour faciliter la manœuvre.

3.5.2 Echantillon n°1 de calcaire des Estailades

L'échantillon n°1 de calcaire des Estailades a été utilisé pour la mise en route de la première expérience. La température, les contraintes de confinement et la pression des fluides diffèrent des autres expériences. Après plusieurs mois de déformation à sec, deux fluides différents ont successivement été injectés au travers de cet échantillon. L'injection a commencé par le fluide à faible p_{CO_2} , à température ambiante ($25^\circ C$), pendant environ 40 jours. Ensuite, après augmentation de la température à $80^\circ C$, le fluide à forte p_{CO_2} a été injecté pendant six mois. En conséquence de l'augmentation de température, de 25° à 80° , les contraintes de confinement sont différentes pendant les deux épisodes d'injection, mais sont restées constantes pendant chaque injection. La pression du fluide ainsi que la p_{CO_2} étaient égales à 7,9 MPa. A la fin de la période d'injection du fluide à forte p_{CO_2} , l'échantillon est resté à l'intérieur de la cellule en présence de ce fluide qui ne circulait plus.

Suite à cette expérience, la température a été fixée à $40^\circ C$.

3.5.3 Echantillon n°3 de calcaire des Estailades

Pour l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades la déformation à sec a duré environ 46 jours. L'injection du fluide à faible p_{CO_2} n'a malheureusement duré que 14 jours, car, suite à un problème avec le régulateur de pression, l'échantillon a été broyé dans la cellule triaxiale.

3.5.4 L'échantillon W526 de calcaire de Lavoux

Après une période de déformation de 25 jours en l'absence de fluide, le fluide à forte p_{CO_2} a été injecté au travers de ce premier échantillon de calcaire de Lavoux. La p_{CO_2} du fluide était égale à 8,0 MPa. Les contraintes verticale et horizontale étaient imposées à $\sigma_1 = 16,3$ MPa et $\sigma_3 = 12$ MPa (Table 3.5). L'injection du fluide à forte p_{CO_2} a été interrompue par la destruction de l'échantillon après 160 jours d'injection. La destruction accidentelle de l'échantillon s'est produite suite à une chute brutale de la contrainte de confinement.

3.5.5 L'échantillon W520 de calcaire de Lavoux

Après une période de déformation à sec de 35 jours, ce second échantillon de calcaire de Lavoux a subi l'injection du fluide à faible p_{CO_2} pendant deux périodes de 83 et 51 jours. L'interruption entre ces deux injections a duré 103 jours. Pendant toute l'expérience les contraintes de confinement étaient : $\sigma_1 = 16,6$ MPa et $\sigma_3 = 12$ MPa. La pression du fluide pendant chacun des épisodes d'injection était de 8,2 MPa puis 8,4 MPa (Tableau 3.5).

3.5.6 L'échantillon W516 de calcaire de Lavoux

La déformation en l'absence de fluide a duré 14 jours. Le fluide à faible p_{CO_2} a été injecté au travers de cet échantillon à une pression de $p_f = 8,2$ MPa, jusqu'au jour n°126 (112 jours d'injection). Les contraintes de confinement étaient de : $\sigma_1 = 16,0$ MPa et $\sigma_3 = 11,7$ MPa (Tableau 3.5).

3.5.7 L'échantillon W525 de calcaire de Lavoux

Cet échantillon a été sous contrainte, en l'absence de fluide pendant 32 jours. Un fluide avec une p_{CO_2} de 8,3 MPa a été injecté pendant 14 jours. Les contraintes de confinement étaient de $\sigma_1 = 15,8$ MPa et $\sigma_3 = 11,6$ MPa (Tableau 3.5).

3.5.8 L'échantillon VR51-03 de grès

Un premier échantillon de grès, l'échantillon VR51-01, a failli être testé, mais à cause de sa longueur trop importante, il a été détruit lors de son montage dans la cellule triaxiale.

Dans l'échantillon VR51-03, seul le fluide à forte p_{CO_2} a été injecté, après 16 jours de déformation à sec. Pendant la première période d'injection, la p_{CO_2} du fluide était de $p_{CO_2} = p_f = 8,4$ MPa, et les contraintes de confinement de $\sigma_1 = 16,3$ MPa et $\sigma_3 = 10,4$ MPa. Cette injection a duré pendant 70 jours puis a été interrompue pendant 50 jours, période pendant laquelle l'échantillon a été maintenu sous contrainte en présence du fluide. Au cours de cette interruption de l'injection, les contraintes de confinement et la pression du fluide ont été diminuées de $\Delta\sigma_1 = 2,1$ MPa, $\Delta\sigma_3 = 1$ MPa et $\Delta p_f = 1$ MPa, puis réaugmenté 30 jours plus tard de $\Delta\sigma_1 = 2,1$ MPa, $\Delta\sigma_3 = 2,3$ MPa et $\Delta p_f = 1,2$ MPa.

À la fin de l'expérience, l'injection a repris avec des débits plus élevés que le débit initial ($0,005 \text{ ml.min}^{-1}$) : tout d'abord 13 jours avec un débit 10 fois plus important, puis 20 jours avec un débit réduit à 2 fois le débit initial. Pendant cette deuxième période d'injection, la pression et la p_{CO_2} du fluide étaient égales à 8,6 MPa (Tableau 3.5).

	sec	faible p_{CO_2}	forte p_{CO_2}	durée totale (jour)
Estailades n°1	X	X	X	500
Estailades n°3	X	X		65
Lavoux W526	X		X	255
Lavoux W520	X	X		280
Lavoux W516	X	X		155
Lavoux W525	X		X	140
Grès VR51-03	X		X	255

Tableau 3.4: Synthèse des expériences : nature des fluides utilisés et durée totale des expériences.

	Estailades			Lavoux			Grès VR-51 Forte P _{CO₂}
	n°1 Faible P _{CO₂}	n°1 Forte P _{CO₂}	n°3 Faible P _{CO₂}	W526 Forte P _{CO₂}	W520 Faible P _{CO₂}	W516 Faible P _{CO₂}	W525 Forte P _{CO₂}
σ_1 (MPa)	8,9	10,0	16,4	16,3	16,3	16,3	15,8
σ_3 (MPa)	7,3	8,5	12,2	12,0	11,6	11,7	11,6
p_f (MPa)	5,9	7,8	8,7	7,9	7,9	8,2	8,3
σ_{eff} (MPa)	1,9	1,2	4,9	5,5	5,3	5,0	4,7
T (°C)	25	80	40	40	40	40	40
P _{CO₂} (MPa)	$3,2 \times 10^{-5}$	7,8	$3,2 \times 10^{-5}$	7,9	$3,2 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-5}$	8,3
[NaCl] _{th} (mol.l ⁻¹)	0	0	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
Débit du fluide (m ³ .s ⁻¹)	$8,33 \times 10^{-11}$	$8,33 \times 10^{-11}$	$8,33 \times 10^{-11}$	$8,33 \times 10^{-11}$	$8,33 \times 10^{-11}$	$8,33 \times 10^{-11}$	$8,33 \times 10^{-11}$
Temps de résidence (h)	25h30	25h30	30h10	13h10	14h20	14h50	14h50
Vitesse du fluide (m.s ⁻¹)	$5,5 \times 10^{-7}$	$5,5 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-7}$	$9,6 \times 10^{-7}$	$8,8 \times 10^{-7}$	$8,5 \times 10^{-7}$	$8,5 \times 10^{-7}$

Tableau 3.5: Valeurs des paramètres expérimentaux et caractéristiques des expériences pour les différents échantillons.

Chapitre 4

Déformations des échantillons en présence de fluides

Résumé

Le protocole expérimental développé pendant cette thèse permet de suivre en continu la déformation d'un échantillon de roche en présence de fluide. Grâce à des capteurs de déplacement de grande précision, des déformations faibles ont été détectées, et des vitesses de déformation de 10^{-12} s^{-1} ont été mesurées.

Toutes les expériences ont commencé avec des échantillons secs dans lesquels, après que la déformation induite par le chargement se soit stabilisée, des fluides à faible et/ou forte p_{CO_2} ont été injectés. Pour tous les échantillons, les courbes de déformation ont la même allure : tout d'abord, une période pendant laquelle la déformation reste constante (échantillon sec), puis l'arrivée du fluide (quelle que soit sa p_{CO_2}) déclenche une compaction rapide de l'échantillon, quelle que soit sa composition minérale. Cette première déformation est transitoire, la vitesse de déformation se stabilise rapidement. Sur des périodes de plusieurs semaines, des vitesses de déformation peuvent alors être calculées, correspondant à des conditions expérimentales spécifiques.

La déformation initiale pourrait être expliquée par le mécanisme de croissance de fissures en régime sous-critique ("subcritical crack growth"), induit par l'arrivée du fluide dans l'échantillon. La présence du fluide initie la dissolution au niveau des fissures où les contraintes sont plus importantes, permettant ainsi leur croissance, et se traduisant globalement par une compaction brutale de l'échantillon. Pour les échantillons de calcaire, l'amplitude de la déformation initiale augmente avec la p_{CO_2} du fluide et la contrainte effective, car ces deux paramètres influent sur la cinétique et la solubilité de la roche. La déformation est transitoire et conduit au "durcissement" de l'échantillon (diminution rapide de la vitesse de déformation).

A long terme, les vitesses de déformations calculées permettent de mettre en évidence l'effet de plusieurs paramètres sur la vitesse de déformation des échantillons. La vitesse de compaction est plus importante avec les fluides à forte p_{CO_2} . Le débit d'injection du fluide est aussi significatif : en l'absence d'écoulement, la vitesse de compaction est au moins trois fois moins rapide qu'avec écoulement. L'expérience sur l'échantillon de calcaire des Estailades montre que la vitesse de compaction augmente avec la durée d'injection du fluide, et que la contrainte tend à accélérer la déformation.

Sur l'échantillon de grès, malgré la forte p_{CO_2} du fluide injecté, aucune déformation n'a été mesurée au cours des différentes injections, même à des débits plus élevés. Cette faible déformation de la roche est expliquée par la faible réactivité du squelette de quartz vis-à-vis

du fluide, seul le ciment carbonaté se dissout. Comme le ciment ne participe pas à la tenue mécanique de l'échantillon, aucune déformation n'est mesurée.

4.1 Mise sous contrainte des échantillons - Déformation en l'absence de fluide

4.1.1 Mise sous contrainte

Après la mise en place d'un échantillon dans une cellule triaxiale, l'expérience commence par l'augmentation des contraintes (horizontale et verticale) et de la température, pour se rapprocher des conditions spécifiques d'un réservoir pouvant contenir du CO_2 .

Comme illustré par la Figure 4.1 (obtenue lors de la mise sous contrainte de l'échantillon W516), l'augmentation des contraintes verticale et horizontale induit une compaction rapide de l'échantillon. Dès la fin du chargement, quand les contraintes et la température sont fixées aux valeurs désirées ($\sigma_1 \approx 16$ MPa, $\sigma_3 \approx 12$ MPa, $p_f \approx 8$ MPa et $T = 40^\circ\text{C}$), la déformation de l'échantillon se stabilise, et reste constante au cours du temps.

4.1.2 Déformation en l'absence de fluide

Au début de toutes les expériences, les échantillons sont secs dans les cellules triaxiales. Après la fin de la mise sous contrainte, la déformation est mesurée pendant plusieurs jours. Pour tous les échantillons, pendant cette période de déformation en l'absence de fluide, la déformation n'augmente ou ne diminue que si les contraintes varient (Figure 4.1). Si les contraintes sont stables, la déformation reste constante (elle n'évolue pas), et la vitesse de déformation est inférieure à $1 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$: inférieure à la dérive des capteurs de mesures et de leur limite de résolution.

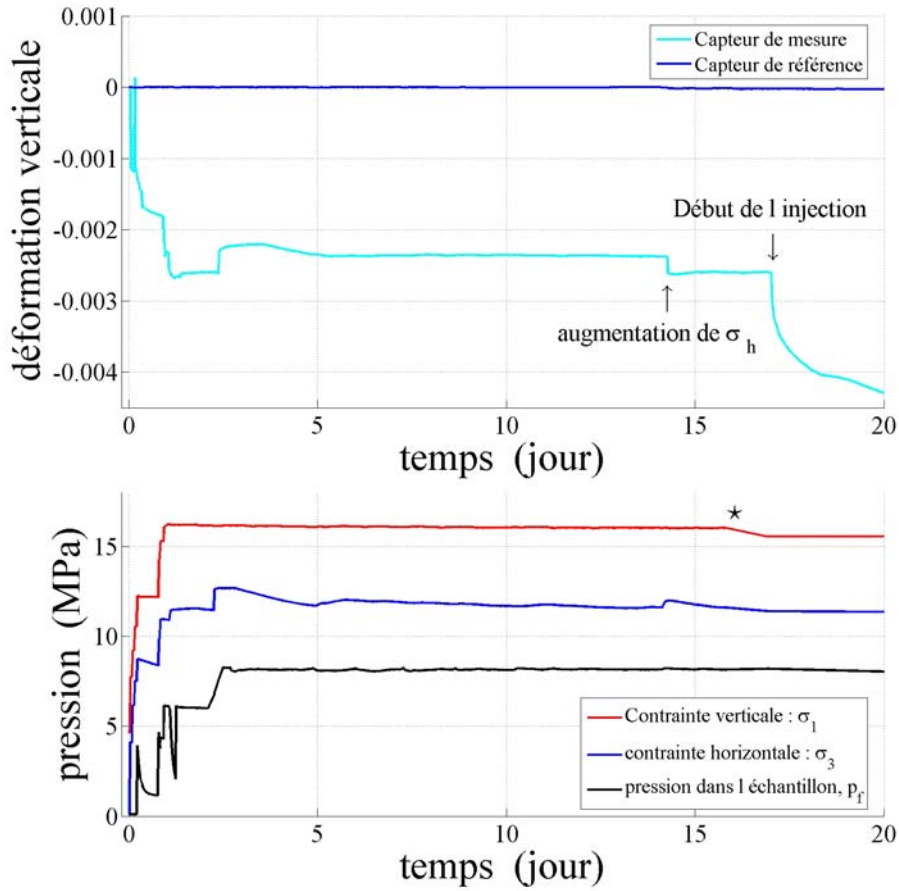


Figure 4.1: Déformation verticale mesurée pendant la mise sous contrainte de l'échantillon W516 de calcaire de Lavoux. Avec l'augmentation des contraintes verticale et horizontale, l'échantillon se déforme rapidement. La déformation reste constante après la fin du chargement, quand les contraintes et la pression dans l'échantillon ont atteint des valeurs proches de celles présentes dans un réservoir potentiel pour le stockage du CO_2 : $\sigma_1 \approx 16$ MPa, $\sigma_3 \approx 12$ MPa et $p_f \approx 8$ MPa.

★ : erreurs sur les capteurs de pression.

4.2 Déformations instantanées lors de l'arrivée du fluide

4.2.1 Les déformations mesurées

Après la stabilisation des déformations induites par la mise sous contrainte, la déformation n'augmente plus (Figure 4.1), l'injection du fluide peut alors commencer. Pour toutes les expériences, l'arrivée du fluide a provoqué une compaction instantanée des échantillons (Figure 4.2(a)). Cette déformation initiale est rapide et transitoire : en quelques jours, la vitesse de déformation décroît de plusieurs ordres de grandeur, puis se stabilise (Figure 4.2(b)). Sur les Figures 4.2(a) & (b), seuls les résultats de l'expérience menées avec l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades ne sont pas représentés, car une défaillance du capteur de mesure au moment de l'injection n'a pas permis de mesurer toute l'amplitude de la déformation ; le temps, $t = 0$ j, correspond alors au début de la déformation induite par l'arrivée du fluide. Comme indiqué dans la section 3.4.4, au début des injections, le débit était supérieur à $0,005 \text{ ml.min}^{-1}$ (jusqu'à $0,5 \text{ ml.min}^{-1}$ pendant 1h pour l'échantillon W516), mais différent pour

chaque échantillon. En effet, l'objectif des expériences étant le comportement mécanique à long terme des échantillons, le début des injections n'ont pas fait l'objet d'un protocole ni d'une attention spécifiques.

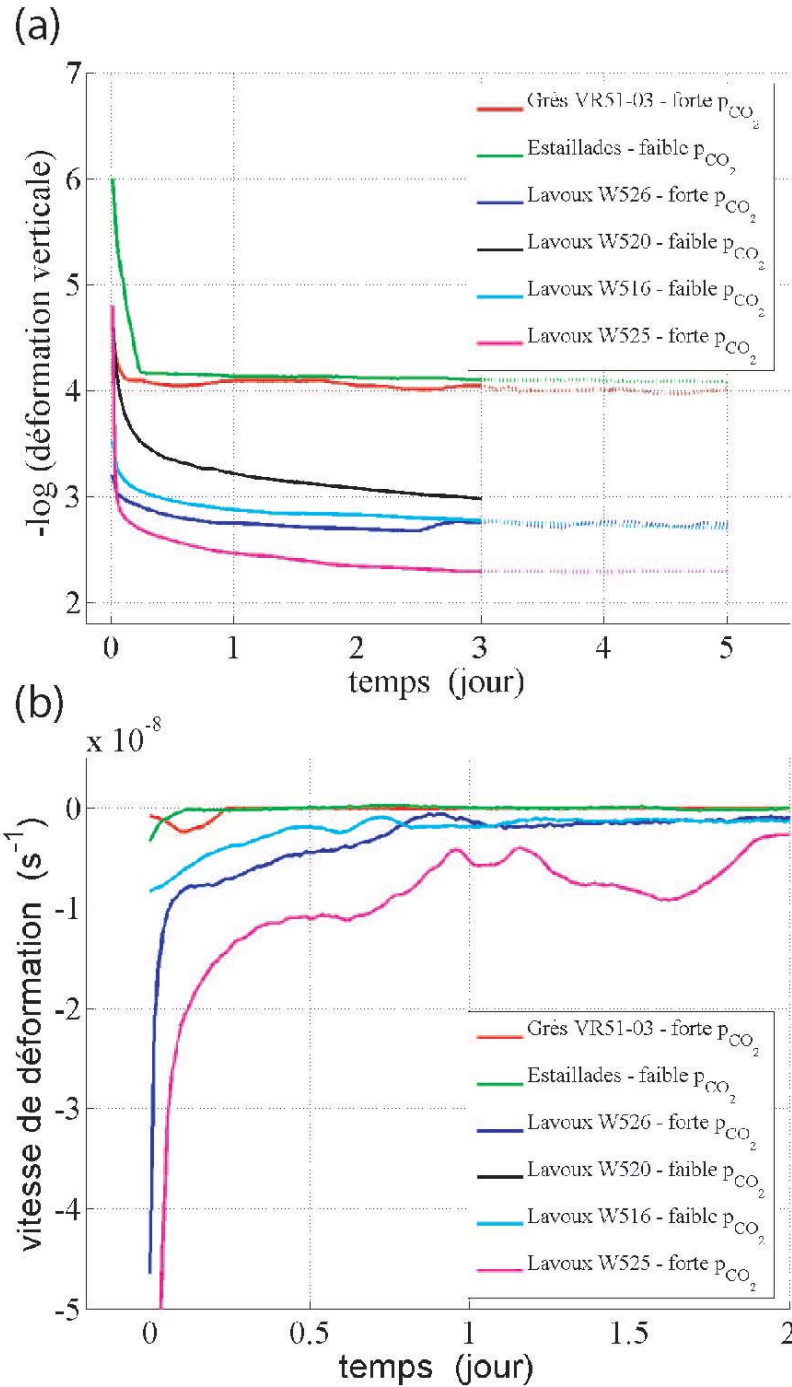


Figure 4.2: Déformations instantanées mesurées lors de la première injection de fluide au travers de chacun des échantillons. (a) La déformation verticale, en échelle logarithmique, en fonction du temps, par rapport au début de l'injection. (b) L'évolution de la vitesse de déformation en fonction du temps.

♣ : perturbation de la pression du fluide dans l'échantillon de grès,
 ♠ : données manquantes pour l'échantillon W520 (erreur du capteur de mesure).

Dans les expériences, les déformations instantanées ont été observées pour tous les échan-

tillons, quelles que soient la composition de la roche et la p_{CO_2} du fluide injecté. Deux groupes de même déformation sont identifiables sur la Figure 4.2 : d'un côté, l'échantillon de calcaire des Estailades et l'échantillon de grès, et, de l'autre, les quatre échantillons de calcaire de Lavoux. Etant données les nombreuses différences entre les expériences sur l'échantillon n°1 et sur l'échantillon de grès (contraintes, température, nature et structure de la roche, composition du fluide injecté), il est étonnant que l'arrivée du fluide ait engendré la même déformation. En revanche, pour les quatre échantillons de calcaire de Lavoux, comme les conditions expérimentales étaient similaires (même roche, même contraintes, même température), et que les déformations mesurées sont très proches cela indique qu'un mécanisme particulier a pu agir de la même façon pour tous ces échantillons. La seule différence entre ces quatre expériences était la p_{CO_2} des fluides injectés.

Le comportement transitoire brutal mis en évidence lors de l'injection de fluide a déjà été observé par Hellmann *et al.* (2002) dans des expériences de compaction menées sur des échantillons naturels de craie, ainsi que par de Meer et Spiers (1995, 1997); Zoubstov *et al.* (2004); Chester *et al.* (2005); Zhang et Spiers (2005) sur des agrégats de différentes compositions. Dans toutes ces expériences, l'arrivée d'un fluide réactif a induit une compaction instantanée, brutale et transitoire des échantillons. En revanche, aucune déformation notable n'a pu être mesurée lors de l'injection de fluides apolaires (comme de l'alcool ou des hydrocarbures).

4.2.2 Déformation d'origine chimique - Effets de différents paramètres

La déformation initiale discutée ici ne peut être expliquée par un effet mécanique, car les contraintes de confinement n'ont pas changé avec l'arrivée du fluide. De plus, la pression à l'intérieur de l'échantillon ne varie pas avec l'arrivée du fluide. En effet, au cours de la mise sous contrainte de l'échantillon, la pression à l'intérieur de l'échantillon est augmentée jusqu'à atteindre une valeur proche de la pression d'injection du fluide. Par ailleurs, l'augmentation de la pression du fluide aurait tendance à diminuer la contrainte effective appliquée sur l'échantillon, et devrait ainsi plutôt induire une "dilatation" de l'échantillon, plutôt que sa compaction.

La déformation semble donc bien d'origine chimique, car initiée par l'arrivée de la solution aqueuse réagissant avec les minéraux de la roche. Mais, pour le vérifier, il aurait fallu injecter un fluide non réactif (apolaire) vis-à-vis des roches utilisées, comme cela a été fait au cours des expériences citées précédemment. Si l'injection d'un fluide apolaire (non réactif) n'induit pas de déformation, cela prouve qu'elle est bien d'origine chimique. Même si l'origine chimique de la déformation n'est pas complètement élucidée, l'effet de certains paramètres liés à la composition chimique est significatif, et discuté dans les parties suivantes.

4.2.2.1 Effet de la composition du fluide

L'effet de la composition du fluide sur la déformation initiale de l'échantillon peut être évalué en considérant les quatre échantillons de calcaire de Lavoux. Pour ces échantillons, seule la p_{CO_2} du fluide a varié lors de la première injection ; les contraintes, la pression du fluide, la température étaient les mêmes. Le fluide à faible p_{CO_2} a été injecté dans les échantillons W520 et W516, et le fluide à forte p_{CO_2} dans les échantillons W526 et W525 (Tableau 3.5).

Pour les quatre échantillons, les déformations initiales après 10 jours sont proches, $\Delta\epsilon \approx 0,0022$. Seul l'échantillon W525 présente une déformation initiale légèrement plus importante : $\Delta\epsilon \approx 0,005$. Comme le fluide à forte p_{CO_2} a été injecté dans cet échantillon, la plus grande

amplitude de la déformation initiale pourrait donc être expliquée par ce paramètre. Malheureusement, la déformation mesurée avec l'échantillon W526 ne confirme pas cette tendance. Cependant, les résultats de chimie de la partie 5.2.4 semblent indiquer que la p_{CO_2} du fluide au cours de l'expérience avec l'échantillon W526 n'était peut-être pas aussi importante que celle pendant l'expérience avec l'échantillon W525 (0,1 MPa contre 8 MPa théoriquement). Les résultats obtenus avec l'échantillon W526 ne sont, en fait, peut-être pas en contradiction avec ceux de l'échantillon W525, et l'amplitude de la déformation initiale serait en partie contrôlée par la p_{CO_2} du fluide.

4.2.2.2 Effet de la pression effective, σ_{eff}

L'effet de la pression effective, σ_{eff} peut être appréhendé en considérant l'échantillon de calcaire des Estailades et les échantillons de calcaire de Lavoux dans lesquels le fluide à faible p_{CO_2} a également été injecté. La pression effective est définie par la formule suivante :

$$P_{eff} = (\sigma_1 + 2\sigma_3)/3 - p_f \quad (4.1)$$

avec σ_{eff} , la pression effective ; σ_1 et σ_3 , les contraintes horizontale et verticale appliquées sur l'échantillon ; et p_f , la pression du fluide.

Au moment de l'injection du fluide à faible p_{CO_2} au travers de l'échantillon de calcaire des Estailades, la pression effective était d'environ : $P_{eff} \approx 1,9$ MPa, alors qu'elle était d'environ : $P_{eff} \approx 5,4$ MPa pour les échantillons de calcaire de Lavoux. Or, la déformation mesurée sur l'échantillon de calcaire de Lavoux est environ 30 fois plus importante que la déformation mesurée sur l'échantillon de calcaire des Estailades. Cette différence dans la déformation peut en partie être expliquée par la différence de pression effective. Cependant, la température était également différente lors des expériences : 25°C pour le calcaire des Estailades, et 40°C pour les échantillons de calcaire de Lavoux. Ces deux paramètres influencent la cinétique des réactions chimiques et la solubilité de la calcite, il est donc difficile de discriminer les effets de l'un par rapport à l'autre.

Dans leurs expériences sur des agrégats, dans des conditions similaires où seule variait la pression effective, Zhang et Spiers (2005), ainsi que de Meer et Spiers (1997) ont clairement mis en évidence que l'amplitude de la déformation instantanée augmentait avec la pression effective. L'effet de la pression effective sur l'amplitude de la déformation initiale a également été mesuré par Hellmann *et al.* (2002) sur des échantillons naturels de craie. Pour les deux échantillons utilisés (L16 et L9-11), la déformation était près de 2 fois plus importante ($\Delta\epsilon_{L16} = 0,01$ et $\Delta\epsilon_{L9-11} = 0,0042$) pour une pression effective légèrement plus importante : $P_{effL16} = 5$ MPa et $P_{effL9-11} = 4,3$ MPa (fig.5 de Hellmann *et al.* (2002)).

4.2.2.3 Effet de la composition minérale de l'échantillon

L'effet de la composition minérale peut être déduit des expériences sur l'échantillon de grès et sur les échantillons W526 et W525 de calcaire de Lavoux dans lesquels le même fluide à forte p_{CO_2} a été injecté. Au cours de ces expériences, la pression effective, la température, la pression et la composition du fluide étaient les mêmes, or la déformation est environ 14 fois plus importante pour les échantillons de calcaire de Lavoux que pour l'échantillon de grès. La composition minérale peut expliquer une telle différence avec les échantillons de calcaire de Lavoux. En effet, le solubilité et la cinétique de dissolution du quartz sont plusieurs ordres de grandeur inférieures à celles de la calcite, en particulier sous des fortes p_{CO_2} . L'arrivée

du fluide dans les échantillons de calcaire déclenche des réactions chimiques rapides avec la calcite, alors que dans l'échantillon de grès, les réactions chimiques, plus lentes et de moindre ampleur avec le quartz, induisent une déformation plus faible.

L'effet de la composition minérale a été indirectement observé par [de Meer et Spiers \(1997\)](#), [den Brok *et al.* \(1999\)](#), [de Meer et Spiers \(1999a\)](#), [Zhang et Spiers \(2005\)](#), qui ont utilisé le même protocole expérimental pour des expériences de compaction sur des agrégats de composition différente : gypse, chlorate de sodium et poudre de calcite. Les plus grandes déformations ont été mesurées sur les échantillons de chlorate de sodium ($\Delta\epsilon \approx 20\%$), le minéral le plus soluble, et les déformations les plus faibles avec la poudre de calcite ($\Delta\epsilon \approx 1\%$), le minéral le moins soluble.

4.2.3 Mécanisme de déformation par croissance de fissures en régime sous critique (“subcritical cracks growth”)

La déformation soudaine, à l'arrivée du fluide, peut être expliquée par le phénomène de croissance de “cracks” (ou fissures) en régime sous critique (“subcritical crack growth”). Il est connu qu'une roche fragile, maintenue dans un état de contrainte constant, même inférieur à la contrainte de rupture de l'échantillon, se déforme par fluage ([Griggs, 1936](#)). Cette compaction provient de la nucléation et de la propagation de micro fissures uniformément répartis dans la roche. La déformation se décompose en trois étapes ([Lockner, 1993](#)). La première se caractérise par une compaction rapide et transitoire de l'échantillon, qui ralentit rapidement au cours du temps. Pendant la deuxième étape, la déformation se fait à vitesse constante. Ces deux premières étapes induisent un durcissement de l'échantillon car la propagation initiale des fissures stabilise la structure interne de la roche (la vitesse de déformation diminue au cours du temps). Pendant la troisième étape, la déformation de l'échantillon accélère, aboutissant à la destruction de l'échantillon.

Plusieurs mécanismes peuvent induire la croissance lente de fissures sous une contrainte constante, qui normalement serait trop faible pour initier une instabilité de propagation d'un crack. La corrosion sous contrainte est l'un de ces mécanismes. En présence d'un agent chimiquement corrosif (comme de l'eau), l'énergie de liaison entre les molécules est réduite, et elle casse donc à un niveau de contrainte plus faible, permettant ainsi la croissance de la fissure. La croissance des fissures est alors contrôlée par la cinétique des réactions chimiques, ainsi que par la vitesse à laquelle l'agent corrosif est alimenté au niveau du crack ([Lockner, 1993](#)). Selon [Atkinson \(1984\)](#), le mécanisme de corrosion sous contrainte est le principal mécanisme de croissance de fissures en régime sous critique dans la croûte supérieure. Dans les roches calcaires, les réactions de corrosion sous contraintes sont encore mal connues, cependant, étant donné la grande vitesse de dissolution de la calcite, elles peuvent certainement contribuer à la propagation des fissures ([Atkinson, 1984](#)).

Dans nos expériences, les contraintes sont inférieures aux contraintes nécessaires pour induire la rupture de l'échantillon (pas de déformation à sec). La déformation n'apparaît que lors de l'arrivée du fluide dans l'échantillon. La déformation est transitoire, et aboutit à un durcissement de l'échantillon (diminution de la vitesse de déformation au cours du temps), comme au cours des deux premières étapes décrites précédemment. La déformation semble être légèrement plus importante avec une plus forte p_{CO_2} , avec le fluide le plus réactif, pour lequel la solubilité de la roche est la plus grande. La différence entre l'échantillon de calcaire des Estailades et les échantillons de calcaire de Lavoux peut s'expliquer par un état de contrainte plus faible dans l'échantillon de calcaire des Estailades. Les contraintes étant moins élevées,

la différence de solubilité au niveau des fissures est moins importante, ils sont moins nombreux à croître et la déformation globale est plus faible. La température, qui influe comme la p_{CO_2} du fluide sur les cinétiques de réaction, peut également expliquer pourquoi la déformation était plus faible avec l'échantillon de calcaire des Estailades au moment de l'arrivée du fluide. La faible déformation mesurée avec l'échantillon de grès peut s'expliquer par la plus faible réactivité et la plus faible solubilité du quartz avec le fluide, et cela malgré une forte p_{CO_2} , un état de contrainte et une température identiques que pour les échantillons de calcaire de Lavoux.

Dans les expériences de [Chester et al. \(2005\)](#), l'amplitude des déformations croît avec la quantité d'eau présente dans l'échantillon, ainsi qu'avec l'augmentation de la vitesse du fluide, indiquant ainsi un contrôle de la déformation par son environnement chimique. Cependant, l'hypothèse d'une déformation induite par le mécanisme de "subcritical cracks growth" a principalement été confortée par des observations par cathodoluminescence qui ont mis en évidence des fissures au niveau des contacts (Figure 4.3).

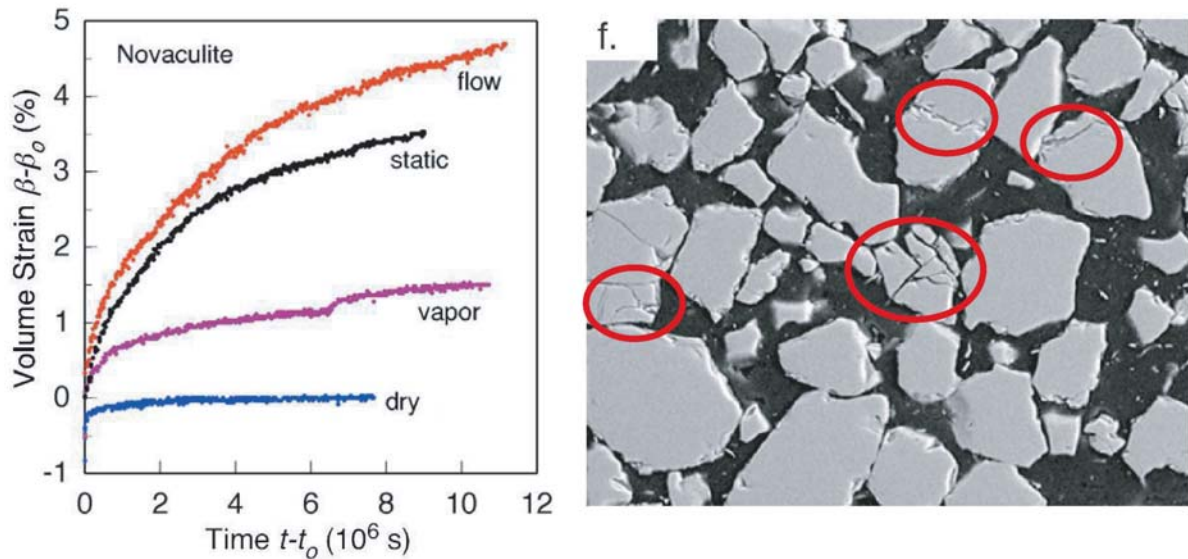


Figure 4.3: Déformations mesurées par [Chester et al. \(2005\)](#) sur des agrégats de quartz. (a) La vitesse de déformation augmente avec le contenu en eau, ainsi qu'avec la vitesse du fluide. (b) Le mécanisme de déformation par "subcritical cracks growth" a été mis en évidence par des observations au microscope à balayage, qui font apparaître la présence de fissures après déformation.

4.3 Déformations "régulières" des échantillons

Après la déformation instantanée, transitoire, mesurée sur chaque échantillon lors de l'invasion par la solution aqueuse, les vitesses de déformation ralentissent et se stabilisent. Pour chaque échantillon des périodes de déformation "régulière" ont été observées. Ces périodes de déformation sont caractérisées par une faible variation de la vitesse de déformation au cours du temps : ($\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \rightarrow 0$). Des vitesses de déformation ont ainsi été calculées sur des périodes de plusieurs semaines. Pendant ces périodes, les valeurs des différents paramètres expérimentaux sont constantes, et bien contrôlées.

4.3.1 L'échantillon n°1 de calcaire des Estailades

Des vitesses de compaction ont été mesurées pendant les différentes périodes de déformation de cette expérience : (I) à sec, (II) lors de l'injection du fluide à faible p_{CO_2} , (III) au début de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} , puis (IV), après quelques mois d'injection de ce même fluide, et enfin, (V) après l'arrêt de l'injection, pendant que l'échantillon était maintenu saturé par le fluide à forte p_{CO_2} (Figure 4.4).

Il s'agit du premier échantillon utilisé pour les expériences, les contraintes et la pression du fluide étaient moins rigoureusement mesurées et contrôlées que pendant les autres expériences. Suite à l'augmentation de la température, de 25°C à 80°C, entre les deux injections, les contraintes de confinement et la pression du fluide ont augmenté (Figure 4.4). Pendant l'expérience, la température était différente de celle choisie pour les autres expériences, fixée à 40°C.

Pendant la première période de déformation à sec, la déformation est stable au cours du temps (courbe magenta Figure 4.4). Puis, avec l'arrivée du fluide à faible p_{CO_2} , la vitesse de déformation augmente légèrement. Pendant cette période, la vitesse de déformation, calculée sur une durée de 23 jours, est de $\dot{\epsilon}_{Est-faible} = 1,9 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ (courbe verte de la Figure 4.4). Après la période d'injection du fluide à faible p_{CO_2} , deux paramètres ont été changés simultanément : la température a été augmentée de 25°C à 80°C, et l'injection du fluide à forte p_{CO_2} a commencé. L'accélération de la vitesse de compaction est visible sur les courbes bleue et noire de la Figure 4.4, la pente des courbes est plus élevées. Au début de cette injection, la vitesse de compaction, mesurée sur une durée de 26 jours, était de $\dot{\epsilon}_{Est-fort} = 3,3 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (courbe bleue de la Figure 4.4). Après trois mois d'injection, la vitesse de déformation est plus de six fois plus rapide, égale à $\dot{\epsilon}_{Est-fort} = 2,2 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ (courbe noire de la Figure 4.4). Pendant l'injection du fluide à forte p_{CO_2} , la compaction de l'échantillon s'est faite par une succession de déformations transitoires, d'amplitude croissante (voir le cadre sur la Figure 4.4). Ces déformations transitoires, d'une durée de quelques heures à quelques jours, ont toujours la même allure. Une déformation rapide et soudaine, mais dont la vitesse de compaction diminue rapidement au cours du temps. Entre les déformations brutales, la vitesse de déformation de l'échantillon ralentit.

Les déformations transitoires sont-elles un artefact expérimental, dû à un phénomène de “stick-slip” au niveau des joints d'étanchéité à l'intérieur de la cellule triaxiale? Le “stick-slip” est le fait que les joints qui assurent l'étanchéité se déplacent de manière saccadée, et non continue, au cours de la compaction de l'échantillon. Ce phénomène, toutefois, n'a été observé qu'avec l'échantillon de calcaire des Estailades, et deux fois avec l'échantillon de grès (Figure 4.11), il est donc étonnant que pour des déplacements similaires, il n'ait pas été observé pendant les autres expériences. Par ailleurs, les durées de ces déformations sont trop longues pour correspondre à des déplacements brutaux des joints. Cette hypothèse d'un artefact expérimental peut donc être rejetée. Les déplacements mesurés correspondent bien à des déformations de l'échantillon, et ne peuvent être expliqués par des variations des paramètres expérimentaux qui étaient constants pendant ces périodes de déformation.

Sur les courbes bleue et noire, neuf événements de déformation transitoire sont observables aux jours n°351, n°353, n°356 et n°361, puis n°437, n°438, n°447, n°448 et n°450 (Figure 4.4). La Figure 4.5, qui regroupe ces déformations transitoires, illustre leur similarité : une déformation brutale dont la vitesse de déformation diminue rapidement au cours du temps. L'amplitude des déformations tend à augmenter avec le temps, ce qui explique que la vitesse globale de la déformation augmente également.

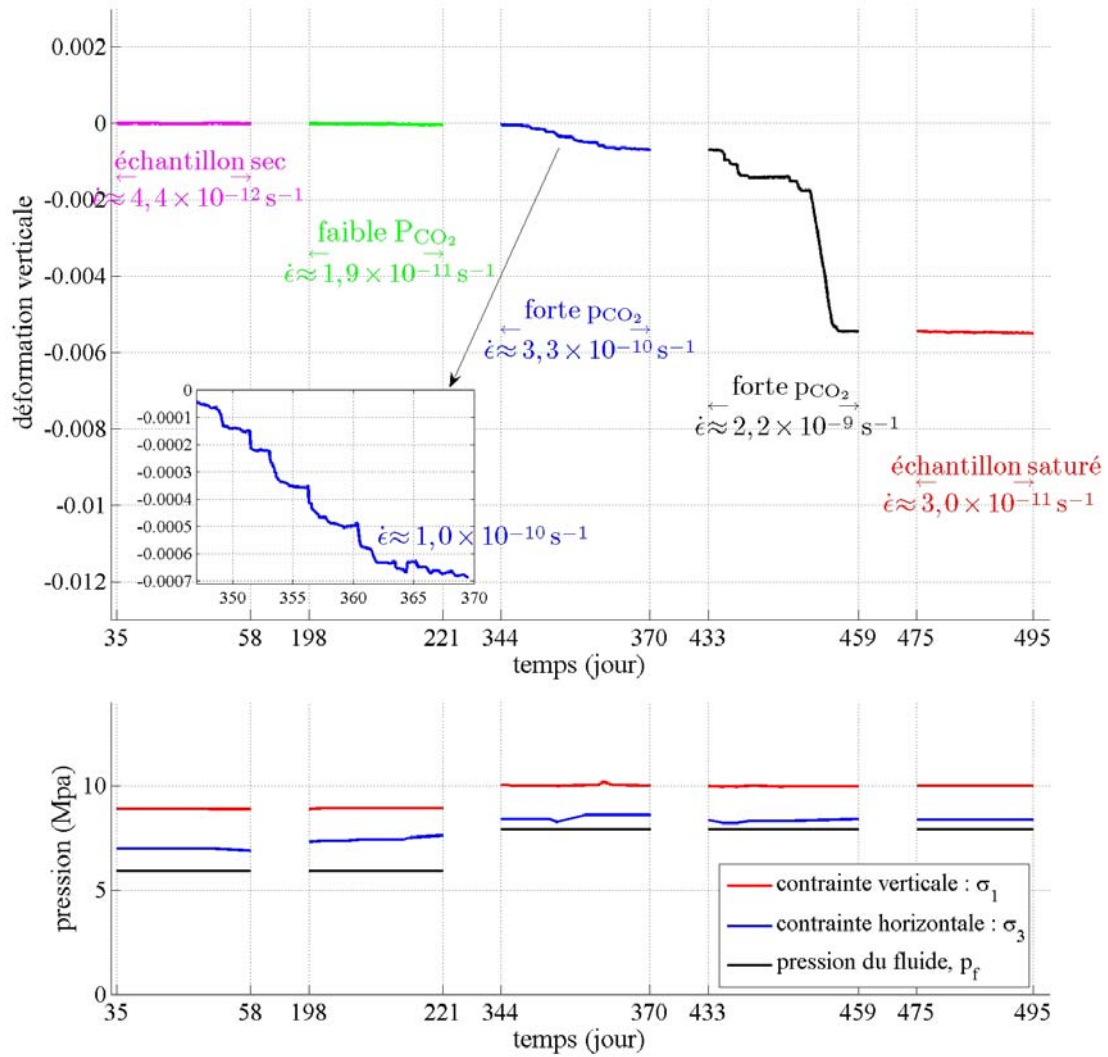


Figure 4.4 : Déformations mesurées sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades : tout d'abord, à 25° C, sans fluide (courbe magenta), puis pendant l'injection du fluide à faible p_{CO_2} (courbe verte); ensuite, à 80° C, pendant l'injection du fluide à forte p_{CO_2} , courbes bleue et noire; enfin, pendant une période de déformation sans écoulement, mais en présence du fluide à forte p_{CO_2} (courbe rouge). La plus grande vitesse de déformation a été mesurée lors de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} , avec une vitesse de compaction en moyenne 17 fois supérieure à la vitesse de compaction lors de l'injection du fluide à faible p_{CO_2} .

Entre les jours n°366 et n°370, en l'absence d'évènement de compaction transitoire de grande amplitude, la vitesse de déformation est de $1,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (Tableau 4.1). Cette vitesse de déformation a été choisie pour l'interprétation des résultats.

A la fin de l'expérience, après l'arrêt de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} , quand l'échantillon était simplement maintenu en présence du fluide, sans écoulement, la vitesse de déformation est de $\dot{\epsilon}_{Est-sat} = 3,0 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, calculée sur une durée de 20 jours (Figure 4.4, courbe rouge). La vitesse de déformation est régulière pendant cet intervalle de temps, mais beaucoup plus faible.

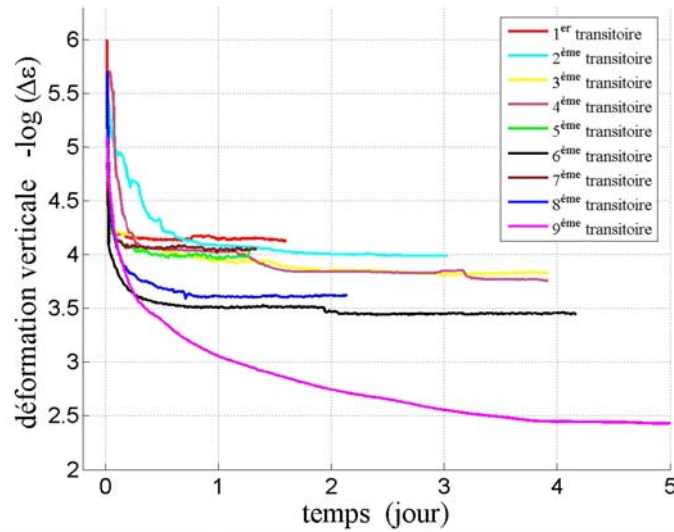


Figure 4.5: Déformations transitoires mesurées pendant l'injection du fluide à forte p_{CO_2} au travers de l'échantillon n°1 de calcaire des Estaillades.

4.3.2 Echantillon n°3 de calcaire des Estaillades

A cause d'un problème avec le régulateur de pression, l'expérience avec l'échantillon n°3 de calcaire des Estaillades n'a malheureusement duré que 60 jours. L'ensemble des déformations, mesurées pendant cette expérience, est présenté sur la Figure 4.6.

Du jour n°19 au jour n°46, en l'absence de fluide, la variation de la déformation est faible. Suite à l'injection du fluide à faible p_{CO_2} , une déformation brutale a commencé, malheureusement, une défaillance du capteur de mesure n'a pas permis de connaître l'amplitude global de ce déplacement. Quelques heures après le début de l'injection, la déformation de l'échantillon devient régulière. Entre les jours n°47 et n°58, la vitesse de déformation était d'environ $6,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. Cependant, au cours de cette période d'injection, les variations de pression du fluide sont de plus en plus élevées (Figure 4.6), et peuvent avoir influencé la déformation. Ce sont probablement ces variations de pression qui ont fragilisé, puis provoqué la rupture de l'échantillon le jour n°60.

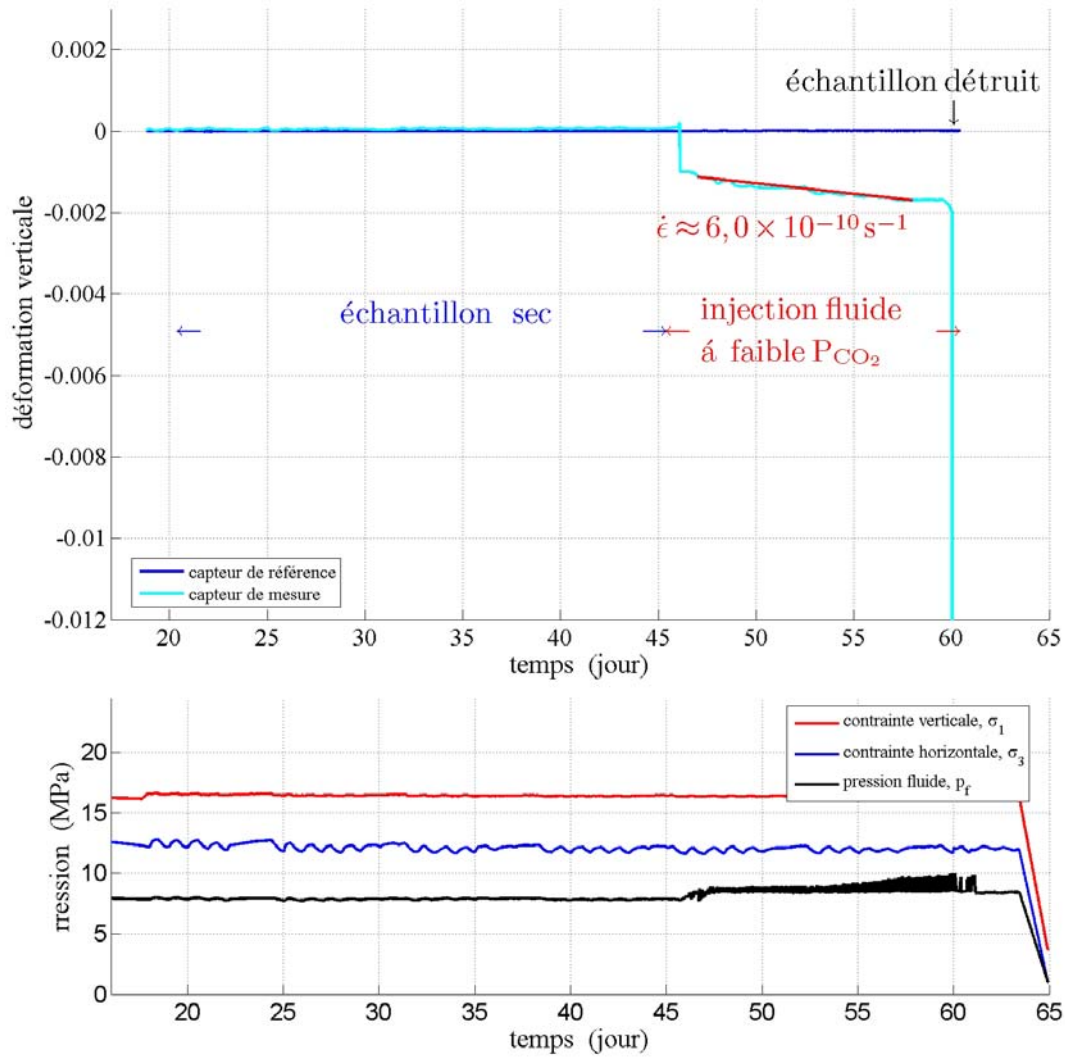


Figure 4.6: Ensemble des déformations mesurées sur l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades depuis la stabilisation des contraintes de confinement (courbe cyan). La courbe bleue foncée représente la déformation mesurée par le capteur de référence. La déformation évolue jusqu'au jour n°46, premier jour de l'injection du fluide à faible p_{CO_2} . Au cours de l'injection, la vitesse de déformation était d'environ $6.0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$.

4.3.3 L'échantillon W526 de calcaire de Lavoux

L'expérience avec l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux a commencé à sec. La vitesse de déformation était quasiment nulle en l'absence de fluide (Tableau 4.1). L'injection du fluide à forte p_{CO_2} a commencé le jour n°95, et a provoqué une déformation immédiate de l'échantillon (Figure 4.7).

L'injection du fluide à forte p_{CO_2} a été interrompue à deux reprises, entre les jours n°113 et n°127, puis entre les jours n°140 et n°173. Suite à la première interruption de l'injection, la vitesse de déformation diminue rapidement et se stabilise. La courte période d'injection, entre les jours n°127 et n°140, n'a pas modifié la vitesse de déformation. Entre les jours

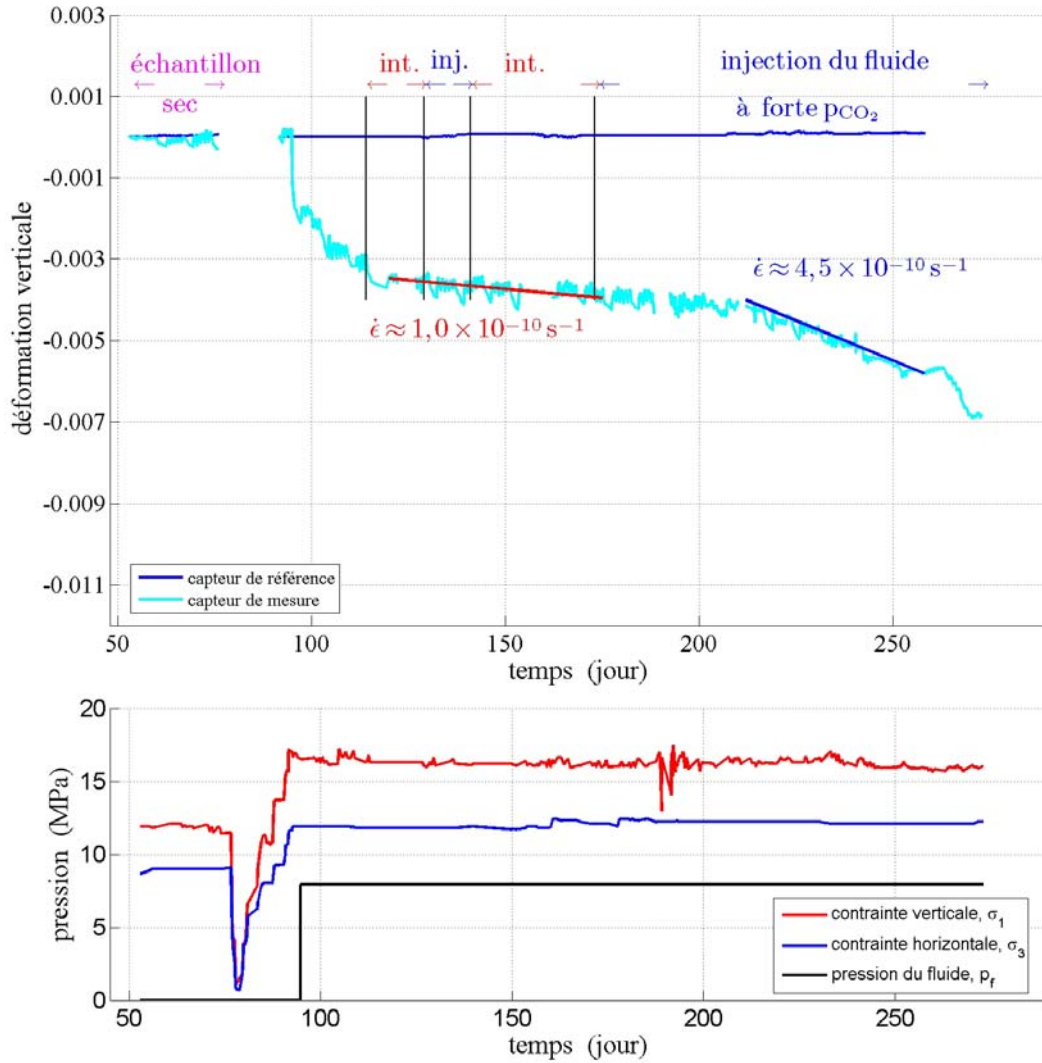


Figure 4.7: Déformations mesurées sur l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux (courbe cyan). La courbe bleue foncé représente la mesure effectuée par le capteur de référence. L'injection du fluide à forte p_{CO_2} a débuté le jour n°95. En fin d'expérience, pendant l'injection continue et régulière du fluide à forte p_{CO_2} , la vitesse de compaction était de $\dot{\epsilon}_{W526-forte} = 4,5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$.

n°120 à n°175, la vitesse de déformation “sans écoulement” était $\dot{\epsilon}_{W526-sat} = 1,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (Tableau 4.1).

Lors de la reprise de l'injection le jour n°173, l'accélération de la vitesse de déformation n'est pas immédiate. La vitesse de compaction n'accélère significativement que 41 jours plus tard, et cela même si le temps de résidence théorique du fluide dans l'échantillon n'est que d'une demi journée (Tableau 3.5). Deux éléments peuvent expliquer, en partie, ce délai dans la reprise de la déformation : (1) un débit du fluide irrégulier lors de la reprise de l'injection, et (2) un écoulement du fluide non uniforme dans l'échantillon.

(1) Lors de la reprise de l'injection, des problèmes sur le chauffage de l'autoclave ont induit des variations importantes du débit : des périodes de fort débit suivies par des périodes sans

écoulement du fluide. L'injection continue et régulière du fluide n'a été atteinte qu'environ 20 jours après la reprise de l'injection.

(2) L'écoulement du fluide n'est peut être pas homogène dans l'échantillon. En effet, comme semble l'indiquer les images de tomographie de la partie 5.3.3 sur l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux, tout le milieu poreux ne participe pas également à la circulation du fluide. Ainsi, comme le fluide n'est pas renouvelé au même rythme, la reprise de la déformation peut avoir été retardée jusqu'à ce que les réactions chimiques entre le fluide et la roche redeviennent "homogènes" dans tout l'échantillon.

Après le jour n°212, la vitesse de déformation est régulière, sur une durée de 46 jours (entre les jours n°212 et n°258), la vitesse de déformation était de $\dot{\epsilon}_{W526-forte} = 4,5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (Figure 4.7 & Tableau 4.1).

L'expérience sur l'échantillon W526 s'est brutalement terminée par la destruction de l'échantillon suite à la diminution accidentelle de la contrainte horizontale appliquée sur l'échantillon. L'échantillon W526 a complètement été détruit, et aucune technique d'imagerie n'a pu être mise en œuvre.

4.3.4 L'échantillon W520 de calcaire de Lavoux

L'ensemble des déformations mesurées sur l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux, depuis la stabilisation des contraintes, est présenté sur la Figure 4.8.

L'expérience a commencé avec un échantillon sec, puis, au jour n°46, l'injection du fluide à faible p_{CO_2} a commencé. En l'absence de fluide, les faibles variations de la déformation sont induites par des variations des contraintes de confinement mal stabilisées. La déformation s'est accélérée brutalement au moment de l'arrivée du fluide dans l'échantillon, puis elle a diminué progressivement pour se stabiliser aux environs de $\dot{\epsilon}_{W520-faible} = 5,6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ avant l'interruption de l'injection (vitesse de déformation calculée entre les jours n°92 et n°127, Figure 4.8 & Table 4.1). L'interruption de l'injection le jour n°125 n'a pas immédiatement arrêté la compaction de l'échantillon, elle l'a juste légèrement diminué à $\dot{\epsilon}_{W520-sat} = 5,3 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (calculée entre les jours n°130 et n°159), mais elle est restée globalement de $\dot{\epsilon}_{W520-faible} = 5,5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ entre les jours n°92 et n°160.

Suite à l'interruption de l'injection, les variations quotidiennes de la contrainte verticale, σ_1 , induisent des variations quotidiennes visibles de la déformation. Juste après l'arrêt de l'injection, la pression du fluide a également varié au sein de l'échantillon. L'augmentation de la pression à l'intérieur de l'échantillon s'explique par le fait que le fluide était bloqué à l'intérieur de l'échantillon (les vannes d'entrée et de sortie du fluide étaient fermées), et que l'échantillon s'est compacté. Ainsi, suite à la réduction du volume de l'échantillon, la pression du fluide qu'il contenait a augmenté. L'absence de mesure entre les jours n°168 et n°181 a été causée par une défaillance d'un capteur de mesure de déplacement. A partir du jour n°196, après la stabilisation de la pression du fluide dans l'échantillon, la déformation se stabilise également à une valeur significativement plus faible que pendant l'injection. Entre les jours n°200 et n°230, la vitesse de déformation était d'environ $\dot{\epsilon}_{W520-sat} = 8,1 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ (Figure 4.8 & Table 4.1).

Contrairement à l'expérience sur l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux, la vitesse de compaction a augmenté seulement quelques jours après la reprise de l'injection le jour n°230. La vitesse de déformation est plus faible que celle mesurée avant l'interruption : entre les jours n°231 et 282, la vitesse de compaction de l'échantillon était de $\dot{\epsilon}_{W520-faible} = 2,6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (Figure 4.8 & Table 4.1).

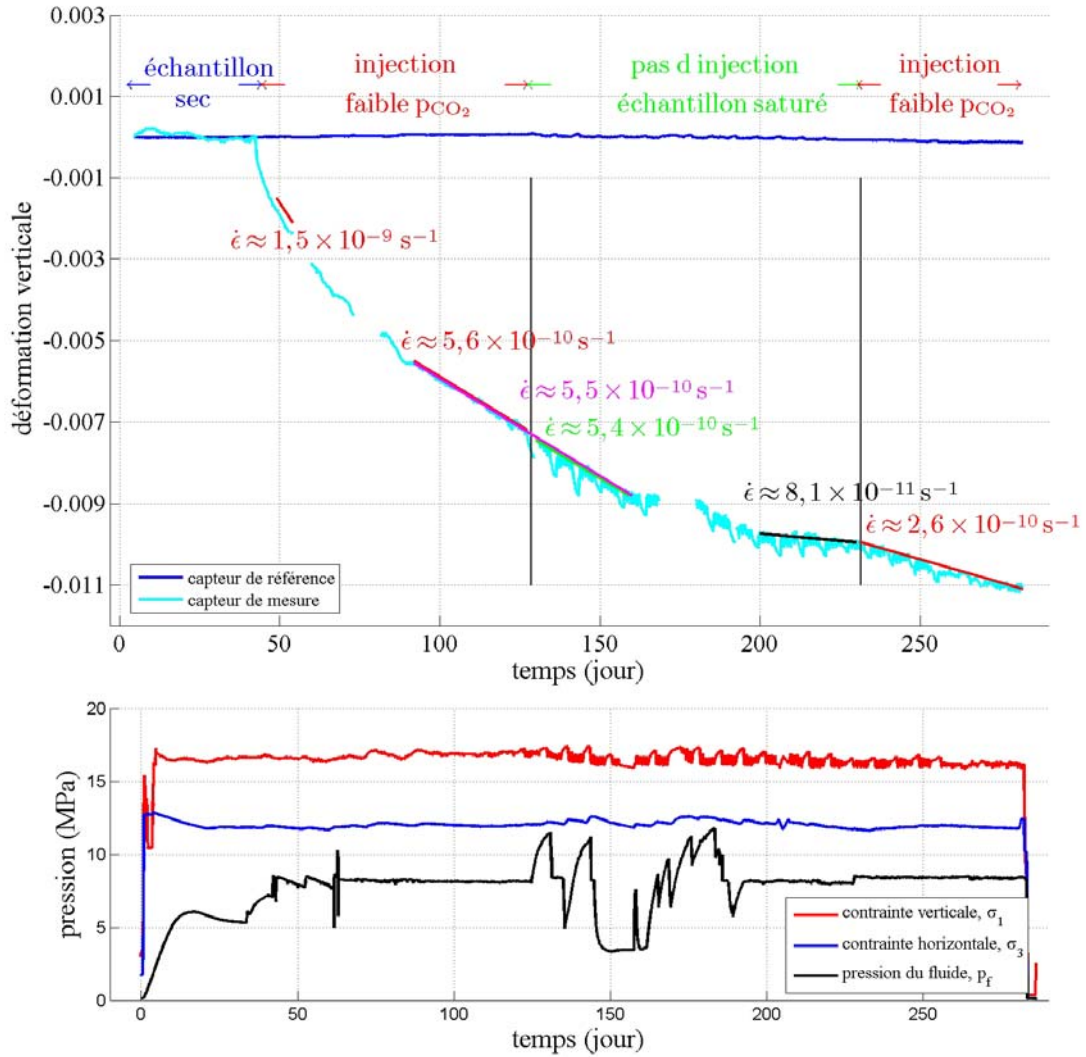


Figure 4.8: Ensemble des déformations mesurées sur l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux depuis la stabilisation des contraintes (courbe cyan). La courbe bleue foncée représente la déformation mesurée par le capteur de référence. L'injection du fluide à faible p_{CO_2} a commencé le jour n° 47, induisant une déformation soudaine de l'échantillon. Vers la fin de l'expérience, la vitesse de déformation pendant l'injection du fluide à faible p_{CO_2} était de $\dot{\epsilon}_{\text{W520-faible}} = 2,6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$.

L'expérience a dû être démontée pour tenter de mettre en place l'injection d'un fluide à forte p_{CO_2} . Malheureusement, comme l'échantillon a été partiellement détruit lors du remontage de la cellule, l'expérience a été interrompue.

4.3.5 L'échantillon W516 de calcaire de Lavoux

L'ensemble des déformations mesurées sur l'échantillon W516 de calcaire de Lavoux, depuis la stabilisation des contraintes et de la déformation, est présenté sur la Figure 4.9. L'expérience a commencé à sec, puis un fluide à faible p_{CO_2} a été injecté le jour n° 17.

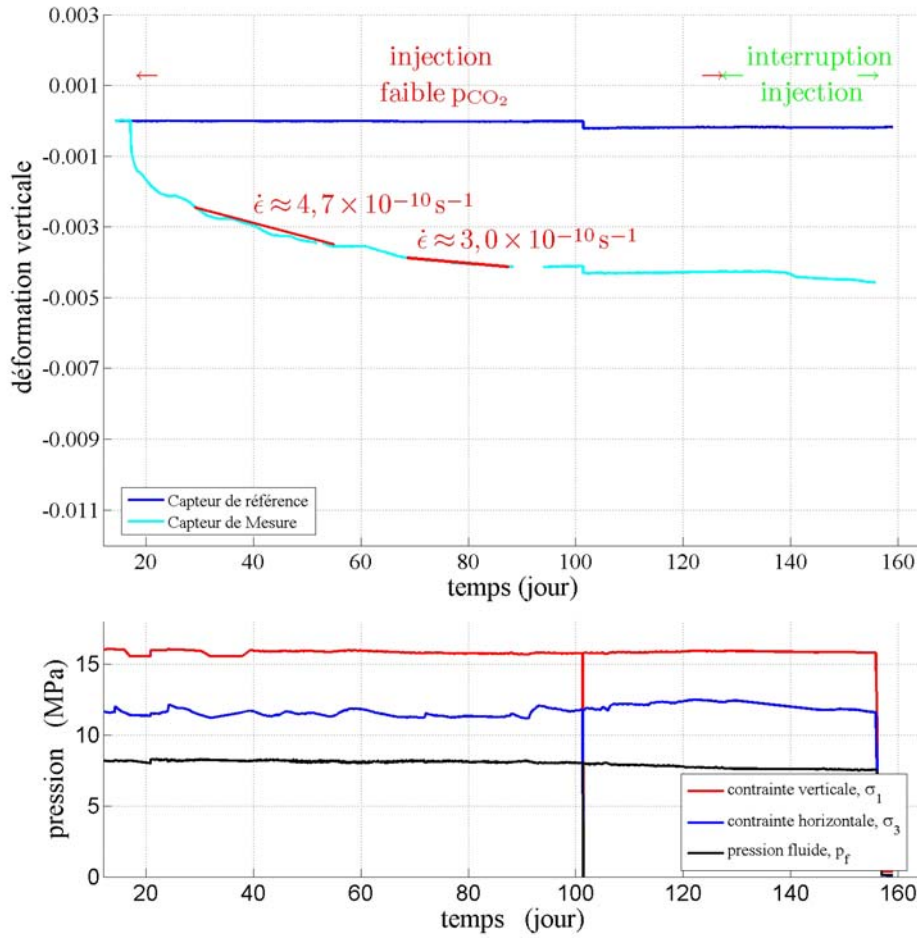


Figure 4.9: Déformations mesurées sur l'échantillon W516 de calcaire de Lavoux après la stabilisation des contraintes (courbe cyan). La courbe bleue foncé représente la déformation mesurée par le capteur de référence. L'injection du fluide à faible p_{CO_2} a commencé le jour n° 17.

Une déformation brutale a été déclenchée par l'arrivée du fluide au sein de l'échantillon. La vitesse de déformation ralentit ensuite progressivement, pour se stabiliser ensuite à environ $\dot{\epsilon}_{W516-faible} = 3,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (entre les jours n°67 et n°87, Figure 4.9 & Table 4.1). Cette vitesse de déformation est proche de la vitesse calculée avec l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux dans lequel a également été injecté un fluide à faible p_{CO_2} : $\dot{\epsilon}_{W520-faible} = 2,6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (Figure 4.8).

4.3.6 L'échantillon W525 de calcaire de Lavoux

L'ensemble des déformations mesurées sur l'échantillon W525 de calcaire de Lavoux est présenté sur la Figure 4.10. L'expérience a commencé à sec, puis un fluide à forte p_{CO_2} a été injecté le jour n°32. Pendant la période de déformation en l'absence de fluide, la déformation a varié plus qu'au cours des expériences précédentes. Ces variations de la déformation sont reliées à des variations des contraintes horizontale et verticale.

Suite à problème avec l'autoclave de saturation, l'injection du fluide à forte p_{CO_2} a été

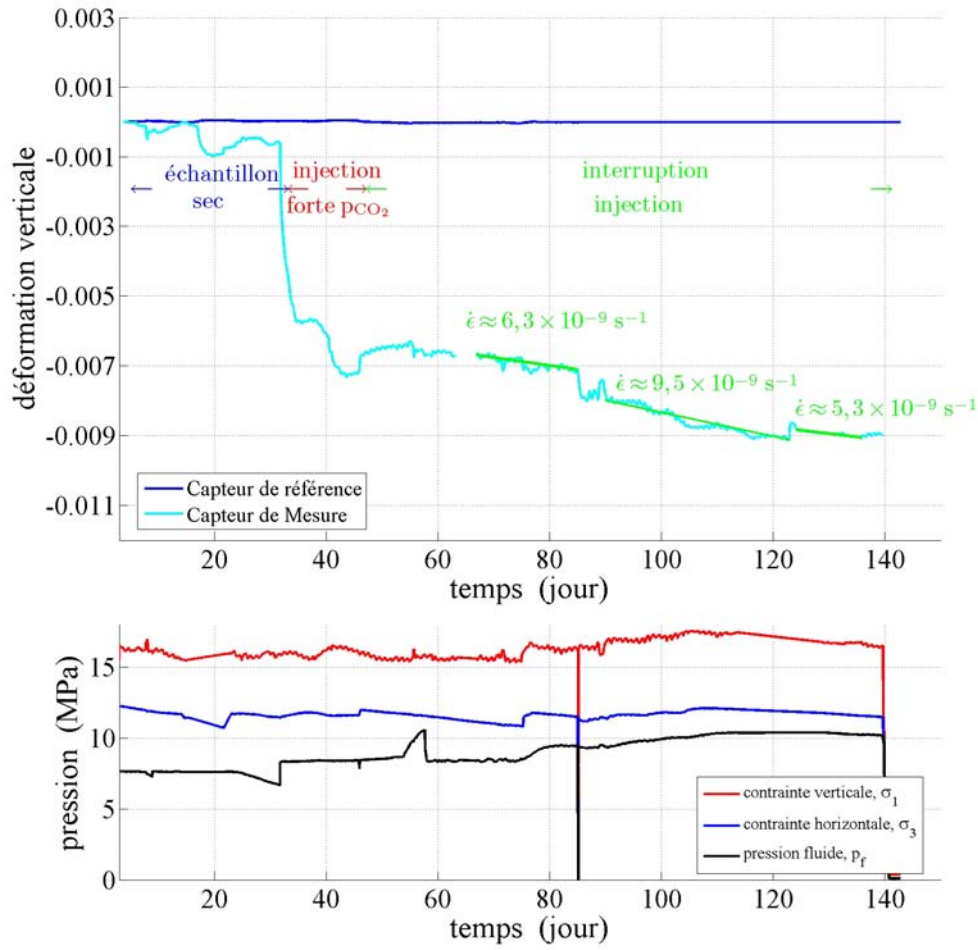


Figure 4.10: Ensemble des déformations mesurées sur l'échantillon W525 de calcaire de Lavoux après la stabilisation des contraintes (courbe cyan). La courbe bleue foncée représente la déformation mesurée par le capteur de référence.

interrompue le jour n°46. À partir de ce jour, l'échantillon a été maintenu saturé par le fluide à forte p_{CO_2} . Après la stabilisation de la pression du fluide dans l'échantillon, la vitesse de compaction était de $9,5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ (vitesse calculée entre les jours n°90 et n°123, Figure 4.10 & Tableau 4.1). L'absence de mesure entre les jours n°63 et n°67 est due à une erreur du capteur de mesure. Cette vitesse de déformation est supérieure à la vitesse de déformation mesurée avec l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux en présence du même fluide : $\dot{\epsilon}_{W526-sat} = 1,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (Figure 4.10)

4.3.7 L'échantillon de grès

L'ensemble des déformations mesurées au cours de l'expérience avec l'échantillon de grès, depuis la stabilisation des contraintes, est représenté sur la Figure 4.11.

L'échantillon est resté sec jusqu'au jour n°59, où l'injection du fluide à forte p_{CO_2} a commencé. Comme pour les échantillons de calcaire, l'arrivée du fluide a déclenché une déformation instantanée de l'échantillon, mais de plus faible amplitude. L'injection a été accidentellement

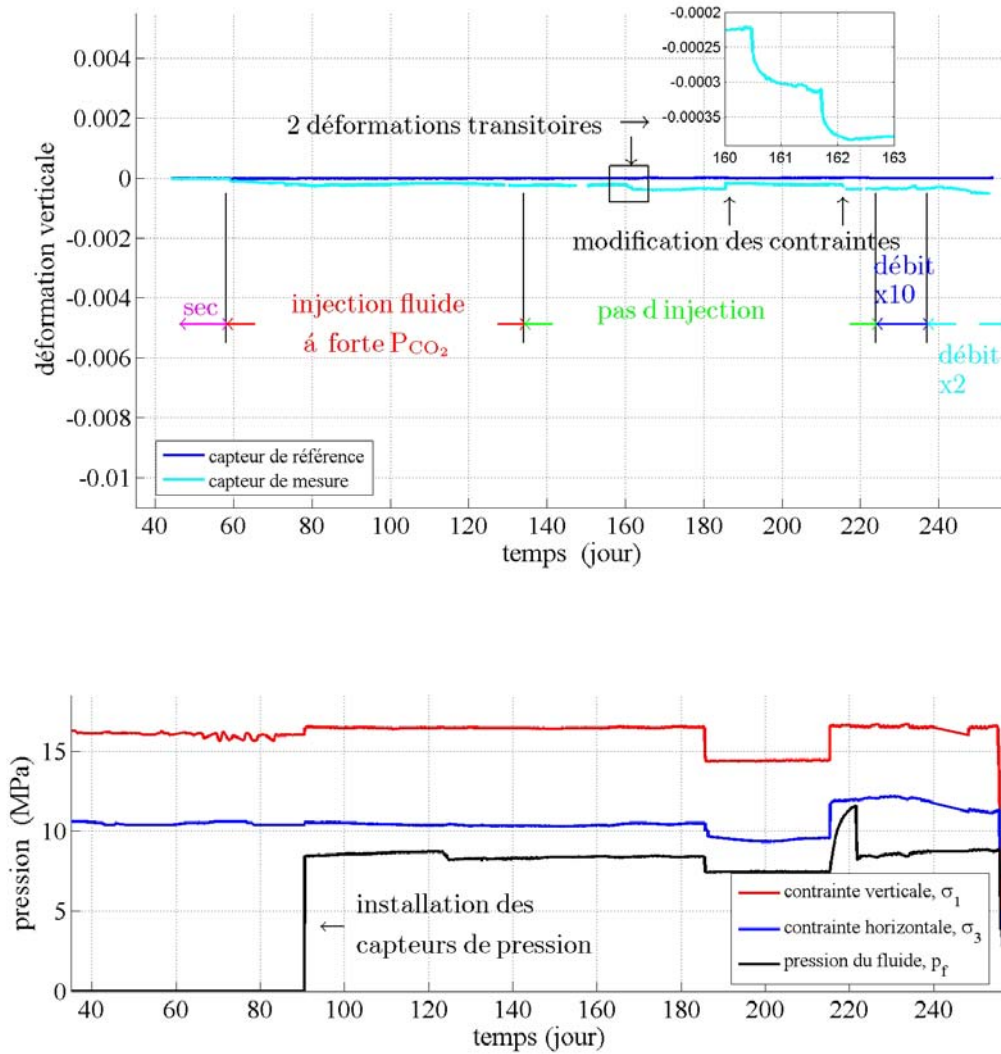


Figure 4.11: Ensemble des déformations mesurées sur l'échantillon de grès depuis la stabilisation des contraintes (courbe cyan). La courbe bleue foncée représente la déformation mesurée par le capteur de référence. Aucune déformation n'a été mesurée jusqu'au jour n°59, jour de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} . Aux jours n°161 et 186, les contraintes appliquées sur l'échantillon ont été diminuées puis augmentées, induisant une relaxation puis une recompression de l'échantillon. L'injection a repris le jour n°222, à un débit plus important que le débit initial.

interrompue pendant 14 jours, entre les jours n°73 et n°87. À partir de ce moment, même après la reprise continue de l'injection, la déformation n'a pas augmenté au cours du temps. Le jour n°133 l'injection a été arrêtée. Globalement, entre les jours 59 à 133, la vitesse de déformation moyenne était de $\dot{\epsilon}_{grès} = 2,3 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ (Figure 4.11 & Tableau 4.1).

Après cet arrêt, la déformation de l'échantillon est restée constante. La vitesse de déformation calculée pendant une courte période après la fin de l'injection, entre les jours n°153 et n°161, était de $4,6 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$. Ensuite, mis à part deux événements de compaction transitoire mesurés les jours n°160 et n°161 (cadre dans la Figure 4.11), la déformation n'a pas augmenté.

Au cours de l'interruption, les contraintes de confinement ont été modifiées à deux reprises.

Elles ont tout d'abord été diminuées le jour n°186, une diminution qui correspondait sur le terrain à une remontée du réservoir d'environ 100 m, puis elles ont été augmentées à des valeurs proches de leur niveau d'origine le jour n°215 (Figure 4.11). A ces deux changements des contraintes et de la pression du fluide correspondent une relaxation et une recompression élastique de l'échantillon : la déformation de l'échantillon, avant et après les changements de contrainte, sont proches.

Comme aucune évolution de la déformation n'a été observée jusqu'au jour n°222, l'injection a repris avec un débit de fluide plus élevé que le débit initial de $8.33 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Entre les jours n°222 et n°235, le débit était 10 fois plus élevé, puis il a été diminué à 2 fois le débit initial entre les jours n°234 et n°255. Pendant ces deux périodes d'injection rapide, la déformation n'a pas été plus importante qu'au début de l'expérience. Seule une faible déformation élastique, reliée à une diminution de la contrainte horizontale, a été mesurée à la fin de l'expérience.

	Sec	faible pCO_2 sans écoulement	faible pCO_2 avec écoulement	forte pCO_2 sans écoulement	forte pCO_2 avec écoulement
Estallades n°1	$1 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ jours n°35–58		$1,9 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ jours n°198–221	$3,0 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ jours n°366–370	$1,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ jours n°475–495
Estallades n°3	$+7,9 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ jours n°32–44		$6,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ jours n°47–58		
Lavoux - W526	$\approx 0 \text{ s}^{-1}$ jours n°53–74			$1,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ jours n°120–175	$4,5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ jours n°209–258
Lavoux - W520	$1,1 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ jours n°26–41	$8,1 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ jours n°200–230	$2,6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ jours n°231–282	–	–
Lavoux - W516	$9,5 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ jours n°6–14		$3,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ jours n°69–88	–	–
Lavoux - W525				$9,5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ jours n°67–75	
Grès	$8,4 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ jours n°44–55			$4,6 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ jours n°153–161	$2,3 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ jours n°59–133

Tableau 4.1: Vitesses de déformation calculées sur les différents échantillons, dans différentes conditions de pCO_2 et de vitesse de fluide.

4.4 Influence de différents paramètres

Les résultats obtenus avec les différents échantillons permettent de mettre immédiatement en évidence l'influence de la pression partielle de CO_2 du fluide ainsi que du débit d'écoulement sur la vitesse de déformation.

4.4.1 Forte p_{CO_2} vs. faible p_{CO_2}

Pour les expériences menées sur les échantillons de calcaire, l'augmentation de la p_{CO_2} s'est traduite par des vitesses de compaction plus importantes (expériences sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, Figure 4.4, et sur les échantillons W520, W516 et W526 de calcaire de Lavoux, Figures 4.7, 4.8 & 4.9). Pour l'échantillon de calcaire des Estailades, l'injection du fluide à forte p_{CO_2} a accéléré la vitesse moyenne de la déformation plus de 5 fois (Tableau 4.1). Pour les échantillons de calcaire de Lavoux, l'augmentation de la vitesse de déformation avec une plus forte p_{CO_2} est plus modérée. Lors de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} au travers de l'échantillon W526, la vitesse de déformation était un peu moins de 2 fois supérieure à la vitesse de déformation des échantillons W520 et W526 avec un fluide à faible p_{CO_2} (Tableau 4.1).

En l'absence d'écoulement, les résultats obtenus sont similaires. La vitesse de déformation en présence du fluide à forte p_{CO_2} est toujours plus rapide que la vitesse de déformation en présence du fluide à faible p_{CO_2} , mais les différences sont moins marquées.

4.4.2 Effet du débit du fluide

Au cours de chacune des expériences, les vitesses de déformation sont toujours plus élevées lors de l'écoulement d'un fluide que sans écoulement. Les changements de vitesse de déformation sont visibles, avec un délai plus ou moins long, au moment de l'arrêt ou de la reprise d'une injection. L'arrêt de l'injection du fluide se traduit par une diminution importante de la vitesse de déformation, et, réciproquement, la reprise d'une injection induit une accélération significative de la compaction. Ces changements de vitesse de déformation sont visibles sur les courbes de déformation des échantillons W526 et W520 de calcaire de Lavoux (Figure 4.7 & 4.8). Pour ces échantillons, les vitesses de déformation lors de l'écoulement du fluide sont de 3 à 4,5 fois plus rapides que sans écoulement (Figures 4.7 & 4.8). Les résultats obtenus avec l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades sont similaires, la vitesse de déformation lors de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} est au moins 3 fois plus élevée qu'après l'arrêt de l'injection (Figure 4.4 et Tableau 4.1).

Il est à noter qu'après une interruption, la vitesse de déformation n'atteint pas la vitesse de déformation initiale.

Chapitre 5

Chimie des fluides - Evolution de la porosité

Résumé

Au cours des expériences, parallèlement aux mesures de déformation mécanique, le fluide est échantillonné à la sortie de la cellule triaxiale, après sa percolation au travers de l'échantillon, afin d'être analysé. Ces analyses permettent de suivre l'évolution de la composition du fluide dans le temps, et ainsi d'évaluer le bilan des interactions chimiques qui prennent place entre le fluide et les différents minéraux constitutifs des roches utilisées.

Il est ainsi possible de mettre en évidence l'effet de la p_{CO_2} sur la composition du fluide en sortie de la cellule triaxiale, ainsi que l'influence de la vitesse du fluide dans les échantillons, des constantes cinétiques et des surfaces réactives.

Les résultats des analyses sont comparés aux résultats obtenus par différents codes numérique géochimiques : CHESS (partie 5.1.1), EQ3NR (partie 5.3.6) et CooRES (partie 5.4). CHESS a été utilisé pour connaître la spéciation des solutions aqueuses à l'entrée de l'échantillon et à l'équilibre avec les principaux minéraux constitutifs des roches utilisées. Le logiciel EQ3NR a été utilisé pour connaître l'écart à l'équilibre, ΔG , du fluide au cours des expériences, en fonction de la composition du fluide et de la vitesse du fluide. Enfin, le logiciel CooRES a été utilisé pour modéliser le transport réactif du fluide dans les échantillons, et ainsi suivre sa composition chimique en fonction du temps et de son avancement au travers de l'échantillon.

La connaissance des compositions des fluides en entrée et en sortie des cellules triaxiales a permis d'estimer, pour chaque échantillon, les quantités de matière emportées par le fluide. Les mesures par tomographie à rayons X montrent, quant à elles, la localisation des variations de porosité au sein des échantillons.

5.1 Composition théorique des fluides - Simulation numérique géochimique

Afin d'aider à l'interprétation des résultats des analyses chimiques, des calculs ont été effectués avec le code de spéciation géochimique CHESS (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) développé à l'Ecole des Mines de Paris. Les résultats de ces calculs donnent, a priori, dans les conditions des expériences, la spéciation des solutions aqueuses des fluides en équilibre avec certains des minéraux présents dans les roches utilisées.

5.1.1 Le code de spéciation CHESS

CHESS (Wolery, 1992; van der Lee, 1993) est un logiciel de spéciation géochimique qui détermine la répartition des différentes espèces chimiques présentes au sein d'un système en termes de concentration ou d'activité. Dans le cadre de nos expériences, CHESS a permis de calculer, dans les conditions de température, de salinité et de pression partielle de CO_2 indiquées, la composition des fluides à l'équilibre avec les principaux minéraux constitutifs des échantillons. Les résultats obtenus permettent ainsi de savoir si les fluides récupérés à la sortie des échantillons sont, ou non, à l'équilibre vis-à-vis des différents minéraux carbonatés (calcite et dolomite), et silicatés (quartz).

5.1.2 Paramètres des simulations - La fugacité du CO_2 dans un mélange $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ à haute pression

Les simulations ont été réalisées dans les conditions de température, de salinité, et de pression partielle de CO_2 propres à chacune des expériences (Tableau 3.5). Cependant, pour les expériences à forte p_{CO_2} , il est préférable d'utiliser la fugacité plutôt que la pression partielle, car on s'éloigne des conditions d'un mélange idéal de gaz parfaits. La fugacité, f_i est reliée à la pression partielle du gaz par la relation :

$$f_i = \gamma_i \cdot p_i \quad (5.1)$$

avec γ_i , le coefficient de fugacité ; et p_i , la pression partielle du gaz en solution. Pour les simulations, le coefficient de fugacité a été déterminé à partir d'un diagramme empirique donnant le coefficient de fugacité en fonction de la température et de la pression de CO_2 , voir la Figure 5.1 de Spycher *et al.* (2003).

Ainsi, le coefficient de fugacité d'un mélange $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ est d'environ 0,78 pour une température de 80°C et une pression d'environ 8 MPa (expérience avec l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades). A une température de 40°C et une pression de CO_2 d'environ 8 MPa (toutes les autres expériences avec un fluide à forte p_{CO_2}), le coefficient de fugacité est d'environ 0,68. A faible pression, la fugacité est égale à la pression partielle.

Pour fixer la condition sur la fugacité, il faut faire une hypothèse sur une condition du système. Si le système est supposé "ouvert", la pression partielle en CO_2 sera fixée au cours de la simulation, alors que si le système est considéré "fermé", la quantité totale de CO_2 sera fixée. Dans la cellule triaxiale, du côté de l'arrivée du fluide, le système se comporte plutôt comme un système ouvert avec une grande quantité de CO_2 , alors que, près de la sortie du fluide, suite aux réactions chimiques qui ont déjà pris place, la quantité de CO_2 est limitée. Pour les simulations, nous ferons l'hypothèse que le système est ouvert et que la pression partielle du CO_2 est fixe.

L'activité des espèces en solution est calculée en utilisant l'équation de Debye-Hückel, qui prend en compte la charge et le rayon des ions. Cette équation convient en particulier aux solutions à faible salinité, $I < 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (où I est la force ionique).

Aucune correction n'a été utilisée pour tenir compte de la pression hydrostatique appliquée sur les surfaces libres des grains. Hors, la solubilité d'un minéral peut évoluer en fonction de la pression. Cependant, l'influence de la pression sur la solubilité de la calcite reste inférieure à 10% pour des variations de pression de 1 à 10 MPa

Comme la quantité de NaCl est fixée au cours des expériences, elle l'est également dans les simulations, à $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. L'équilibre des charges dans le système se fait sur l'espèce

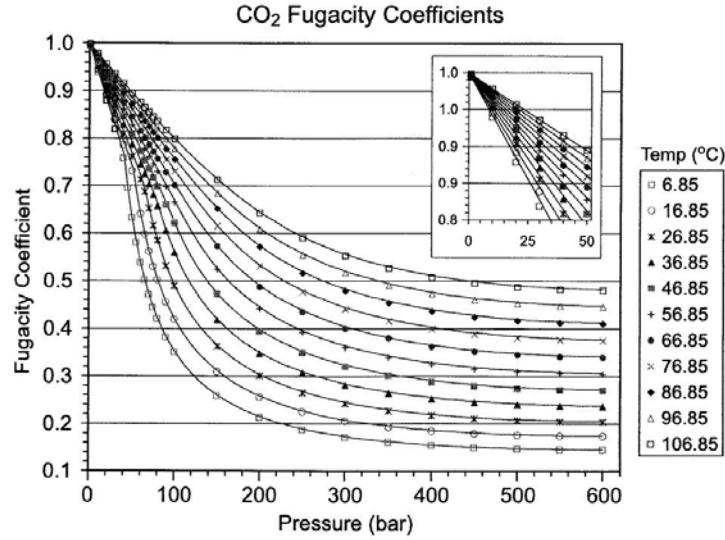


Fig. 9. Fugacity coefficient of pure CO₂ between 6.85 and 106.85°C (280–380 K) up to 600 bar. Reference data (symbols) are from Angus et al. (1976). Values computed using Eqn. B1 and B7 and parameters in Table 1 are shown as solid lines. See text and Appendix B.

Figure 5.1: Abaque du coefficient de fugacité en fonction de la température et de la pression, d'après *Spycher et al. (2003)*.

HCO₃⁻.

Pour les roches carbonatées, les simulations ont été effectuées avec de la calcite, de la dolomite, et du quartz. Deux simulations ont été effectuées pour le grès, une première avec de la calcite, de la dolomite, du quartz et du feldspath, et la seconde, avec les mêmes minéraux sans la calcite (car le ciment présent dans le grès est principalement constitué par de la dolomite). Le choix des minéraux est important, car il faut choisir des minéraux représentatifs de la roche considérée, mais en évitant que d'autres espèces minérales puissent précipiter.

5.1.3 Echantillon n°1 de calcaire des Estailades

5.1.3.1 Composition des fluides injectés

Pendant la première injection au travers de l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, la pCO₂ du fluide était de pCO₂ = 3,2×10⁻⁵ MPa, et la température égale à la température ambiante : T = 25°C. Dans de telles conditions, le pH du fluide en entrée est de 5,64, valeur qui a été confirmée par des mesures de laboratoire.

Plus tard, la température et la pression partielle de CO₂ ont été augmentées à 80°C et 7,9 MPa (fCO₂ = 6,16 MPa) respectivement, le pH du fluide en entrée est alors de 3,21.

5.1.3.2 Composition théorique à l'équilibre en système ouvert

La composition du fluide à l'équilibre à faible pCO₂, 25°C, avec de la calcite, de la dolomite et du quartz, est : [Ca] = 4,72×10⁻⁴ mol.l⁻¹, [Mg] = 3,03×10⁻⁶ mol.l⁻¹ et [Si] = 1,02×10⁻⁴ mol.l⁻¹. Le pH à l'équilibre est de 8,28 (Tableau 5.1).

La composition du fluide à l'équilibre à forte p_{CO_2} et 80°C est : $[\text{Ca}] = 1,48 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Mg}] = 5,6 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{Si}] = 5,5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH à l'équilibre est 4,79 (Tableau 5.1).

5.1.4 Les échantillons de calcaire de Lavoux et l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades

Les échantillons W526 et W525 de calcaire de Lavoux ont été soumis à l'injection du fluide à forte p_{CO_2} et les échantillons W520 et W516 de calcaire de Lavoux ainsi que l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades à l'injection du fluide à faible p_{CO_2} . Pour tous ces échantillons, la température était de 40°C.

5.1.4.1 Composition des fluides injectés

Pour les échantillons W526 et W525, les pressions de fluides étaient respectivement de 8 MPa et 8,3 MPa ($f_{\text{CO}_2} = 5,4 \text{ MPa}$ et $5,6 \text{ MPa}$ respectivement), ce qui implique des pH théoriques en entrée de 3,08 et 3,07.

Pour les échantillons W520, W516 et n°3 les fluides injectés étaient en équilibre avec la pression partielle de CO_2 atmosphérique, le pH était le même pour tous les échantillons, égale à 5,65. Les calculs ont été effectués avec une température du 25°C (et non 40°C, la température des expériences), car l'eau était en équilibre avec l'atmosphère à température ambiante. Une température légèrement plus faible implique une solubilité plus importante du CO_2 , et donc, un pH légèrement plus faible. Pour une température de 40°C, le pH est de 5,70.

5.1.4.2 Composition à l'équilibre en système ouvert

Pour les échantillons W526 et W525, la composition du fluide à l'équilibre à forte p_{CO_2} , à 40°C, avec de la calcite, de la dolomite et du quartz, est : $[\text{Ca}] = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Mg}] = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{Si}] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (Figure 5.2). Le pH à l'équilibre est 4,83 (Tableau 5.1).

Pour les échantillon W520, W516 et n°3 la composition du fluide à l'équilibre à faible p_{CO_2} et à 40°C est : $[\text{Ca}] = 4,10 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Mg}] = 1,44 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{Si}] = 1,90 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (Figure 5.2). Le pH à l'équilibre est 8,27 (Tableau 5.1). Cette composition du fluide à l'équilibre est très proche de celle de l'échantillon n°1, la température diminue légèrement la solubilité du calcium et du magnésium.

5.1.5 L'échantillon de grès

5.1.5.1 Composition du fluide injecté à forte p_{CO_2}

Avec une pression partielle en CO_2 de 8,4 MPa ($f_{\text{CO}_2} = 5,7 \text{ MPa}$), le pH du fluide en entrée est de 3,07.

5.1.5.2 Composition à l'équilibre en système ouvert

La composition à l'équilibre du fluide à forte p_{CO_2} à 40°C en présence de tous les éléments est : $[\text{Ca}] = 1,23 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Mg}] = 2,29 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Si}] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{K}] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{Al}] = 2,69 \times 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$. Le pH d'équilibre est 4,88 (Tableau 5.1).

En ne prenant pas en compte la calcite, la concentration en calcium et en magnésium sont les mêmes, égales à $[\text{Ca}] = [\text{Mg}] = 5,4 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

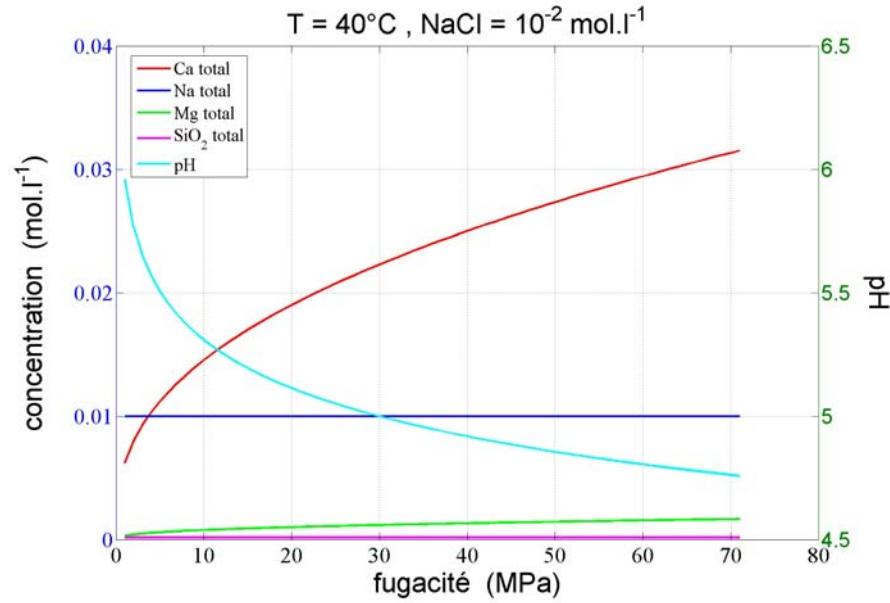


Figure 5.2: Résultats des calculs réalisés avec CHES : évolution de la concentration totale en Ca, Mg et $\text{SiO}_2(\text{aq})$ et la valeur du pH, d'une solution en équilibre avec de la calcite, de la dolomite et du quartz, en fonction de la fugacité du CO_2 imposée, à 40°C et $[\text{NaCl}] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

5.1.6 Effet de la p_{CO_2}

L'augmentation de la p_{CO_2} du fluide induit une forte diminution du pH, qui se traduit par une plus grande solubilité de la calcite et de la dolomite. La concentration de calcium est 70 fois plus importante dans le fluide à forte p_{CO_2} (Figure 5.2). L'effet de l'augmentation de la p_{CO_2} sur la concentration en silicium est négligeable de par la faible dépendance de la solubilité du quartz avec le pH (Figure 5.2).

	échantillon	T°C	pH entrée	pH équil.	Ca (mol.l ⁻¹)	Si (mol.l ⁻¹)	Mg (mol.l ⁻¹)
Estailades	n°1	25	5,64	8,28	4,7×10 ⁻⁴	1,0×10 ⁻⁴	3,0×10 ⁻⁵
Estailades	n°1	80	3,21	4,79	1,5×10 ⁻²	5,5×10 ⁻⁴	5,6×10 ⁻⁴
Lavoux	W520, W516 et n°3	40	5,65	8,27	4,1×10 ⁻⁴	1,9×10 ⁻⁴	1,4×10 ⁻⁵
Lavoux	W526 et W525	40	3,08	4,83	2,9×10 ⁻²	1,8×10 ⁻⁴	1,5×10 ⁻⁴
Grès	VR51-03	40	3,08	4,88	1,2×10 ⁻²	1,8×10 ⁻⁴	2,29×10 ⁻³
Grès (sans calcite)	VR51-03	40	3,08	4,88	5,4×10 ⁻²	1,8×10 ⁻⁴	5,4×10 ⁻³

Tableau 5.1: Composition des fluides à l'équilibre avec les principaux minéraux constitutifs des échantillons dans les conditions de température, de salinité et de p_{CO_2} des expériences.

5.2 Résultats expérimentaux : composition du fluide après percolation dans les échantillons

Les résultats des analyses chimiques, réalisées au cours de chacune des expériences, sont présentés, par échantillon, dans les sections suivantes. Les concentrations des éléments majeurs ([Ca], [Na], [Mg], [Si], [Sr] et [B]) sont données en échelle logarithmique en fonction du temps.

L'élément potassium n'est pas représenté, car une première analyse des résultats a identifié une pollution du fluide par cet élément. En effet, le potassium qui est peu présent dans les roches utilisées (Tableau 3.1), et peu présent dans les fluides injectés (Tableau 3.3), se retrouvait à des concentrations importantes au cours de toutes les expériences ($[K]_{W520-faible1} = 1,63 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ pendant l'expérience sur l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux, ou $[K]_{grès-fortx1} = 9,9 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ pendant l'expérience sur l'échantillon de grès). L'origine de cette pollution peut être recherchée dans le lubrifiant utilisé pour les joints d'étanchéité de la cellule. Cet élément n'a pas été considéré pour l'analyse des données.

5.2.1 Echantillon n°1 de calcaire des Estailades

Deux fluides différents ont été injectés au travers de l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades. La composition chimique du fluide pendant ces deux périodes d'injection est représentée sur la figure 5.3. Même si les premiers essais d'injection ont commencé le jour n°128, le fluide n'a pas été récupéré ni analysé dès le début de l'injection. Il n'y a pas de mesure de concentrations avant le jour n°180. L'absence de mesure entre les jours n°221 et n°288 correspond à une interruption de l'injection entre les épisodes de percolation à faible et forte p_{CO_2} .

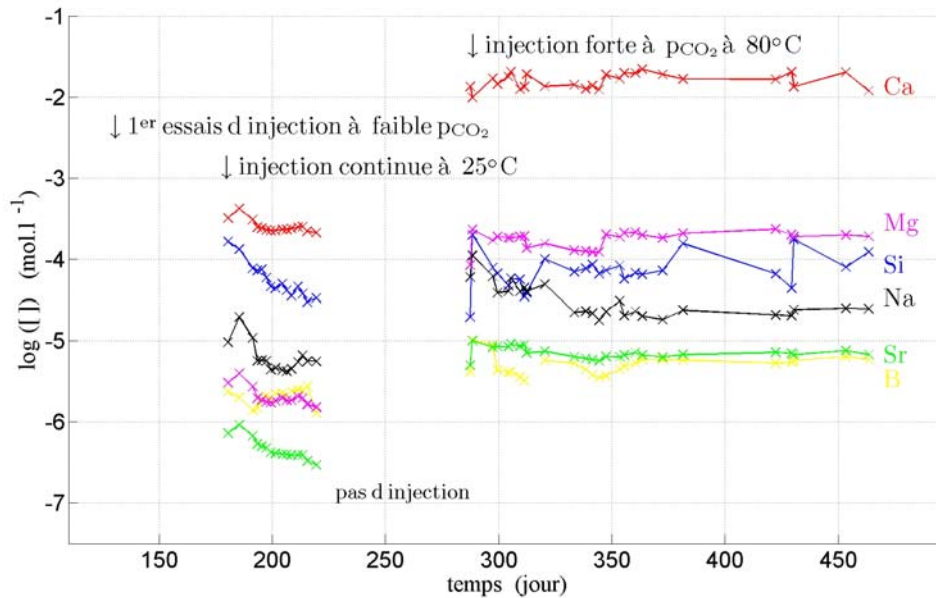


Figure 5.3: Concentrations chimiques mesurées pendant les injection des fluides à faible puis à forte p_{CO_2} à travers l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades.

Faible p_{CO_2}

Au début de l'injection continue du fluide à faible p_{CO_2} , les concentrations de toutes les

espèces chimiques sont légèrement plus élevées que par la suite. Après quelques jours de prélèvement, les concentrations tendent à se stabiliser, sauf celle du silicium qui continue à décroître significativement.

Cette concentration relativement plus forte au début de l'injection a également été observée sur d'autres échantillons utilisés, et peut en partie s'expliquer par le charriage de petites particules de roche initialement contenues dans l'échantillon. Comme mentionné dans la section 3.4.9, il n'a malheureusement pas été possible de faire la différence entre les éléments dissous dans le fluide et ceux qui sont transportés par le fluide sous forme de micro particules solides.

L'élément le plus concentré est, sans surprise, le calcium (le calcaire des Estailades est composé à 99% de calcite, Tableau 3.1). Les concentrations moyennes des différents éléments ont été calculées sans prendre en compte les premiers prélèvements, dont les concentrations sont significativement plus hautes. Pendant l'injection du fluide à faible p_{CO_2} , la concentration moyenne du calcium était de : $[Ca]_{Est1-faible} = 2,34 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, celle du silicium de : $[Si]_{Est1-faible} = 4,75 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, et celle du magnésium de : $[Mg]_{Est1-faible} = 1,8 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ (Tableau 5.2).

Par rapport à la composition du fluide calculée avec CHESS, au cours de l'injection à faible p_{CO_2} , le fluide était sous-saturé vis-à-vis des différentes phases minérales, e.g. calcite, dolomite, quartz.

Forte p_{CO_2}

Au cours de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} , des variations accidentelles de la température de l'autoclave ont perturbé le débit d'injection du fluide, ce qui explique que les analyses de fluides soient moins régulièrement espacées. Comme le débit du fluide était moins régulier, le temps de résidence du fluide l'était également, et cela peut expliquer l'aspect globalement plus erratique des concentrations pendant cette injection.

Suite à l'augmentation de la p_{CO_2} , la concentration moyenne de toutes les espèces chimiques a augmenté. Cette augmentation est particulièrement importante pour le calcium et le magnésium issus de la calcite et de la dolomite dont les solubilités et les constantes cinétiques sont très dépendantes du pH. L'augmentation de la concentration en silicium est la plus faible, la solubilité du quartz dépend peu du pH en condition acide.

Le premier prélèvement de fluide analysé après la reprise de l'injection avec le fluide à forte p_{CO_2} est globalement moins concentré que les autres prélèvements effectués pendant cette injection. Cette plus faible concentration s'explique par la présence résiduelle du fluide à faible p_{CO_2} dans l'échantillon au début de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} .

Suite à l'augmentation de la p_{CO_2} du fluide, et à l'augmentation de la température (de 25°C à 80°C), la concentration moyenne du calcium a été multipliée par 70 : $[Ca]_{Est1-fort} = 1,62 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. La concentration moyenne en magnésium est de : $[Mg]_{Est1-fort} = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ et celle du silicium de : $[Si]_{Est1-fort} = 7,48 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Tableau 5.2). Les concentrations moyennes ont été calculées à partir de tous les prélèvements à l'exception du premier.

Par rapport à la composition à l'équilibre calculée par CHESS, lors de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} , le fluide est en équilibre vis-à-vis de la calcite, mais légèrement sous saturé vis-à-vis du quartz et de la dolomite.

Les résultats sur la concentration de calcium au cours de cette expérience sont cohérents avec les résultats obtenus par Guichet *et al.* (2005), lors de l'injection d'un fluide moyennement chargé en CO_2 au travers d'un autre échantillon de calcaire des Estailades (Figure 5.4). Pour l'expérience réalisée par ces auteurs, le débit était beaucoup plus élevé que celui de nos

expériences : 1 ml.min^{-1} , et sa pression partielle en CO_2 de p_{CO_2} égale à $0,8 \text{ MPa}$. Comme au cours de notre expérience, la concentration en calcium varie au cours du temps, et l'écart entre les courbes avec et sans filtre de la Figure 5.4 montre que cette différence s'explique par le transport de particules par le fluide. La concentration se stabilise plus rapidement que pendant notre expérience grâce à un débit plus élevé. En fin d'expérience, la concentration en calcium du fluide est d'environ : $[\text{Ca}] \approx 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, alors que la solubilité de la calcite dans les conditions de l'expérience est de $8,5 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. L'écart de concentration s'explique par la valeur du débit, et par la formation d'un "wormhole".

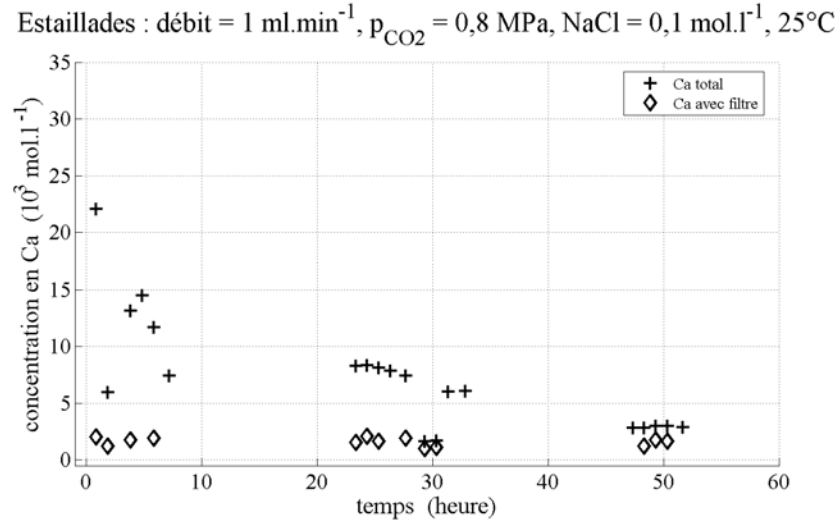


Figure 5.4: Concentrations en calcium mesurées pendant l'injection d'un fluide à p_{CO_2} moyenne au travers d'un échantillon de calcaire des Estailades par Guichet et al. (2005), débit = 1 ml.min^{-1} , $p_{\text{CO}_2} = 0,8 \text{ MPa}$, $\text{NaCl} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, 25°C .

5.2.2 Echantillon n°3 de calcaire des Estailades

L'injection du fluide à faible p_{CO_2} au travers de l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades a duré moins d'un mois. Les résultats des analyses sont présentés sur la Figure 5.5.

Comme pour le premier échantillon de ce calcaire, les concentrations des différents éléments dans le premier prélèvement de fluide sont plus élevées, mais de manière moins marquée. Après ce premier prélèvement, les concentrations de calcium et de silicium évoluent peu, mais celle du magnésium présente un "saut" dont l'origine est inconnue. Pour le calcul des concentrations moyennes, le premier prélèvement de fluide n'a pas été pris en compte. Le calcium est l'élément le plus concentré : $[\text{Ca}]_{\text{Est3-faible}} = 4,68 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, la concentration en silicium est $[\text{Si}]_{\text{Est3-faible}} = 3,89 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et celle du magnésium de $[\text{Mg}]_{\text{Est3-faible}} = 1,52 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Tableau 5.2). Le sodium, initialement présent dans le fluide injecté, est légèrement plus concentré à la sortie qu'à l'entrée de la cellule triaxiale.

Les concentrations moyennes du calcium et du magnésium sont légèrement supérieures aux concentrations mesurées pendant l'injection du même fluide au travers de l'échantillon n°1. Cette différence peut s'expliquer par la température légèrement plus élevée (40°C contre 25°C) qui peut avoir accéléré les réactions chimiques, même si cela se fait au dépend de la solubilité. Par rapport aux résultats obtenus avec CHESS, au cours de cette (courte) expérience, le fluide est proche de l'équilibre vis-à-vis des différents minéraux.

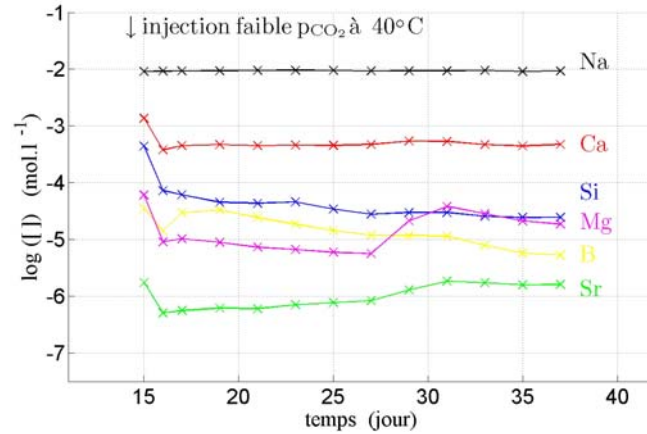


Figure 5.5: Concentrations chimiques mesurées pendant l'injection du fluide à faible p_{CO_2} au travers de l'échantillon n° 3 de calcaire des Estailades.

5.2.3 Echantillon W520 de calcaire de Lavoux

Le fluide à faible p_{CO_2} a été injecté pendant deux périodes, de 83 et 51 jours respectivement, au travers de l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux. Les concentrations mesurées au cours de ces deux injections sont présentées sur la Figure 5.6. L'absence de mesure entre les jours 133 et 229 correspond à l'interruption de l'injection.

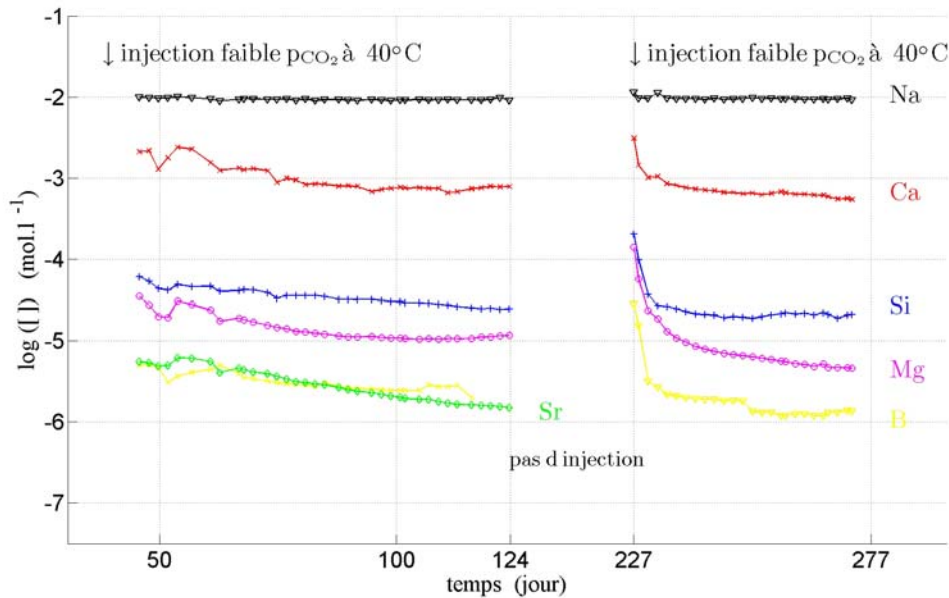


Figure 5.6: Concentrations chimiques mesurées pendant l'injection du fluide à faible p_{CO_2} au travers de l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux.

Au début de chacune des injections, les concentrations sont relativement plus hautes. Ensuite, elles décroissent significativement. Comme lors des expériences précédentes, les fortes concentrations initiales du fluide peuvent s'expliquer par le charriage de petites particules ini-

tialement présentes dans l'échantillon. Après quelques dizaines de jours d'injection les concentrations se stabilisent, sauf celle du strontium qui décroît continuellement. Les concentrations moyennes du calcium, du silicium et du magnésium ont été calculées sur les 15 derniers jours de cette première injection, au moment où les concentrations étaient les plus stabilisées. La concentration du calcium était de : $[Ca]_{W520-faible1} = 7,4 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, celle du silicium de : $[Si]_{W520-faible1} = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, et celle du magnésium de $[Mg]_{W520-faible1} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ (Tableau 5.2).

Au début de la seconde injection, les premières analyses montrent que le fluide était encore plus concentré qu'au début de la première injection. La longue résidence du fluide au cours de l'interruption de l'injection (96 jours) peut expliquer ces valeurs. Le fluide aura eu le temps, en effet, de se mettre à l'équilibre avec les minéraux constitutifs de l'échantillon. Cependant, dans les premiers prélèvements, le fluide est sur-saturé vis-à-vis de la roche. Le transport de micro particules peut expliquer que les concentrations soient si élevées. Les concentrations décroissent rapidement avec l'arrivée continue de fluide dans l'échantillon. Malgré la faible porosité (temps de résidence du fluide de 14h20), les concentrations ne se stabilisent qu'après quelques semaines d'injection. Cette longue période nécessaire pour remplacer le fluide peut s'expliquer par une mauvaise répartition de l'écoulement du fluide dans l'échantillon. Certaines zones de la roche ne participent pas à l'écoulement, et l'évacuation du fluide concentré s'est, en partie, produite par diffusion. Pendant cette deuxième période d'injection, les concentrations moyennes ont également été calculées sur les 15 derniers jours. La concentration du calcium était de : $[Ca]_{W520-faible2} = 5,9 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, celle du silicium de : $[Si]_{W520-faible2} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et celle du magnésium de : $[Mg]_{W520-faible2} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

Au cours des deux injections, la concentration en calcium était légèrement supérieure à la concentration en calcium mesurée pendant l'expérience sur l'échantillon n°3 de calcaire des Estailades (à la même température et même concentration initiale en NaCl), ainsi que pendant l'expérience avec l'échantillon n°1 (mais la température était différente). Pourtant, le temps de résidence du fluide était presque deux fois moins long.

Par rapport à la composition à l'équilibre, le fluide en sortie était sur saturé vis-à-vis de la calcite. Cette différence pourrait être expliquée en partie par l'effet de la pression du fluide qui n'est pas prise en compte dans CHESS. En effet, la solubilité de la calcite augmente avec la pression du fluide appliquée sur les grains. Cependant, pour une augmentation de la pression du fluide de 1 à 10 MPa, l'augmentation de la solubilité de la calcite est inférieure à 10%. La sur-saturation était particulièrement marquée au début de chacune des injections, et donc également expliquée par le transport de particules solides par le fluide.

5.2.4 Echantillon W526 de calcaire de Lavoux

Le fluide à forte p_{CO_2} a été injecté au travers de l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux. Les évolutions des différentes espèces chimiques au cours de cette injection sont représentées sur la Figure 5.7. Les absences de données entre les jours n°113 et n°127 puis entre les jours n°140 et n°172 correspondent aux périodes sans injection.

Lors de la première injection, les concentrations des différents éléments sont légèrement plus élevées que pendant les autres injections. Elles diminuent au fur et à mesure des injections, sauf celle du silicium. Au cours de la plus longue des injections, les concentrations sont constantes. Les concentrations moyennes calculées pendant cette injection sont : $[Ca]_{W526-fort} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. La concentration en silicium est $[Si]_{W526-fort} = 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et celle du magnésium de $[Mg]_{W526-fort} = 2,37 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (Tableau 5.2). La concentration

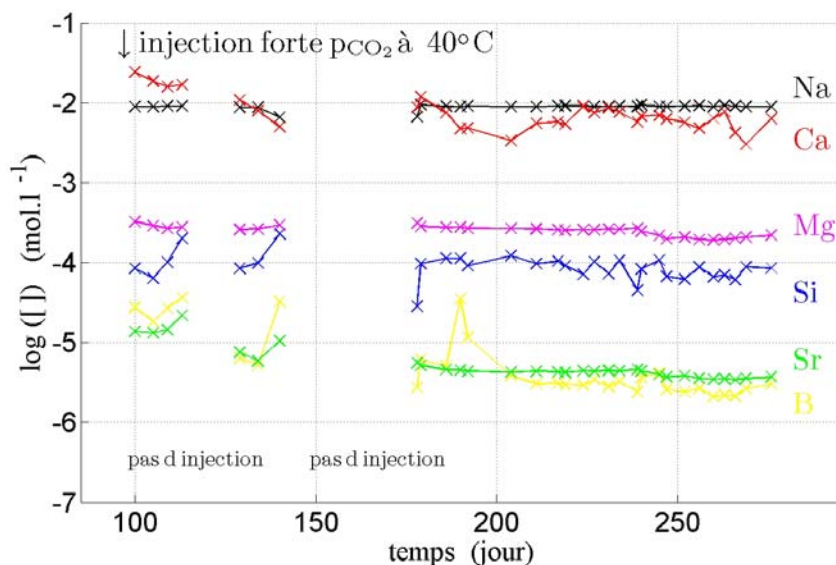


Figure 5.7: Concentration chimique mesurées pendant l'injection du fluide à forte p_{CO_2} au travers de l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux.

en sodium en sortie est légèrement supérieure à la concentration initiale du fluide.

Par rapport à l'expérience sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, le fluide est significativement moins concentré en calcium. Une température plus faible ($40^{\circ}C$ contre $80^{\circ}C$), et un temps de résidence du fluide plus court (13h contre 25h) peuvent en partie expliquer cette différence.

Par rapport à la composition à l'équilibre, le fluide est largement sous-saturé vis-à-vis de la calcite, même au début de l'injection. La grande différence entre la concentration théorique de calcium et celle mesurée peut provenir d'une p_{CO_2} du fluide plus faible que théoriquement imposée.

Au cours d'une des expériences de Guichet *et al.* (2005) (débit = $0,1 \text{ ml.min}^{-1}$, $p_{CO_2} = 1 \text{ MPa}$ et $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaCl}$), la concentration du calcium à la sortie était stable, égale à 20 mmol.l^{-1} , avec une mise à l'équilibre rapide du fluide en 8h. Pendant une autre expérience avec une p_{CO_2} de $0,2 \text{ MPa}$ (un débit de $0,1 \text{ ml.min}^{-1}$, et $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaCl}$), la concentration en $[Ca]$ était de $12,5 \text{ mmol.l}^{-1}$, et la concentration en sortie était constante au bout d'un peu plus de 9h. Ces résultats confirment que la concentration qu'on a mesuré est trop faible et que l'autoclave de saturation ne contenait pas assez de CO_2 . En effet, une concentration à l'équilibre de 6 mmol.l^{-1} correspond à une f_{CO_2} de $0,09 \text{ MPa}$.

5.2.4.1 Comparaison entre W520 et W526

Comme les deux fluides à faible et forte p_{CO_2} ont respectivement été injectés dans ces deux échantillons de calcaire de Lavoux, il est possible d'évaluer l'effet de l'augmentation de la p_{CO_2} du fluide sur la composition chimique du fluide en sortie de cellule triaxiale. Les fluides sont comparés par rapport aux concentrations moyennes calculées (voir les sections 5.2.3 et 5.2.4 et le Tableau 5.2).

Suite à l'augmentation de la p_{CO_2} du fluide, tous les éléments sont plus concentrés, la concentration en calcium augmente environ 10 fois. Cette augmentation est relativement faible

par rapport à l'augmentation théorique calculée précédemment, et celle mesurée pendant l'expérience avec l'échantillon de calcaire des Estailades. La concentration en silicium augmente 4 fois, ce qui est, par comparaison avec les résultats sur le calcium, étonnamment élevé étant donné la faible dépendance de la solubilité du quartz avec le pH en condition acide (Tableau 5.1). Il peut s'agir de la dissolution de phases siliceuses amorphes (opale) présentes dans la roche.

5.2.5 Echantillon W516 de calcaire de Lavoux

Comme pour l'échantillon W520, le fluide à faible $p\text{CO}_2$ a été injecté au travers de l'échantillon W516 de calcaire de Lavoux. Les résultats des analyses sont présentés sur la Figure 5.8.

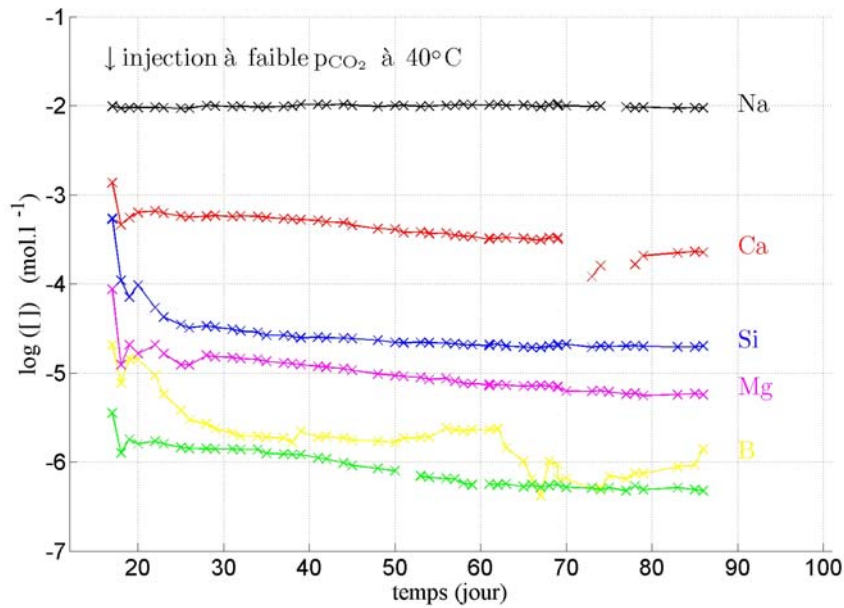


Figure 5.8 : Concentrations chimiques mesurées pendant l'injection du fluide à faible $p\text{CO}_2$ au travers de l'échantillon W516 de calcaire de Lavoux.

Les concentrations sont plus élevées dans les premiers prélèvements de fluide, mais décroissent progressivement. Mis à part le sodium, le calcium est l'élément le plus concentré, sa concentration moyenne est de : $[\text{Ca}]_{\text{W516-fort}} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. La concentration moyenne du silicium est $[\text{Si}]_{\text{W516-fort}} = 2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et celle du magnésium de $[\text{Mg}]_{\text{W516-fort}} = 6,6 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. La concentration en calcium est plus que la concentration mesurée pendant l'injection du même fluide au travers de l'échantillon W520.

5.2.6 Echantillon W525 de calcaire de Lavoux

L'évolution de la concentration des différentes espèces au cours de l'injection du fluide à forte $p\text{CO}_2$ au travers de l'échantillon W525 de calcaire de Lavoux est présentée sur la Figure 5.9.

Suite à un problème avec l'autoclave, l'injection du fluide à forte $p\text{CO}_2$ n'a duré que 12 jours. Les concentrations moyennes en magnésium et en silicium sont au moins 2 fois plus élevées que lors de l'injection du même fluide au travers de l'échantillon W526 de calcaire

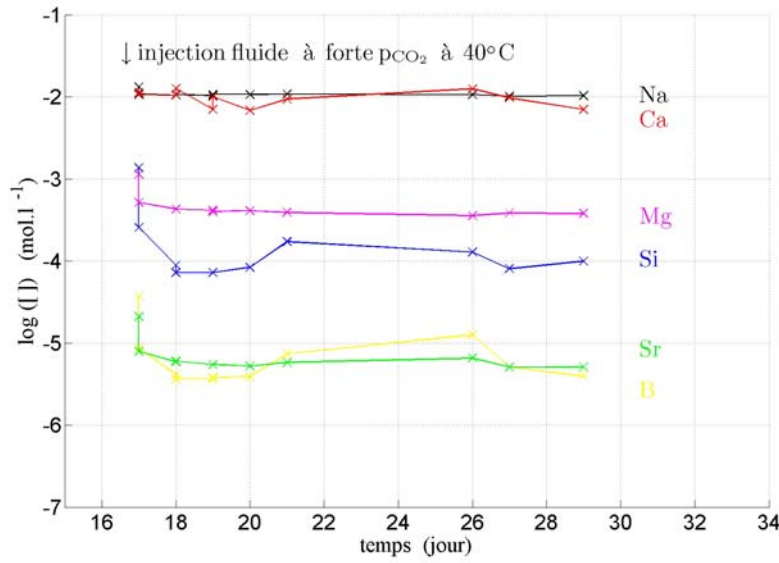


Figure 5.9: Concentrations chimiques mesurées pendant l'injection du fluide à forte p_{CO_2} au travers de l'échantillon W525 de calcaire de Lavoux.

de Lavoux. Cependant, comme l'injection a duré peu de temps, les concentrations n'étaient peut-être pas encore stabilisées.

5.2.7 Echantillon de grès

Le fluide à forte p_{CO_2} a été injecté au travers de l'échantillon VR51-03 de grès pendant deux périodes distinctes. Tout d'abord, une première injection (entre les jours 59 et 133) avec le même débit que pour les autres expériences ($8,33 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, Tableau 3.5), puis, après 90 jours d'interruption, une deuxième injection avec un débit 10 fois plus élevé que le débit initial (entre les jours 222 et 235), ensuite réduit à 2 fois le débit initial (entre les jours 235 et 255). L'absence de mesure entre les jours 132 et 222 correspond à l'interruption de l'injection.

Tous les résultats des analyses chimiques sont présentée sur la Figure 5.10, cependant, un problème dans le protocole d'analyse a induit des erreurs significatives sur les résultats de toute la première injection et le début de la deuxième. Les résultats ne sont précis que pour la fin de l'injection à un débit x10, et toute l'injection à un débit x2. Pour évaluer l'évolution de la porosité de cet échantillon au cours de l'expérience (partie 5.3.4), seuls les résultats des deux périodes à fort débit seront utilisés.

Au cours de la deuxième injection (avec les bonnes mesures), les concentrations présentent deux plateaux bien nets. Chaque plateau correspond à un débit différent du fluide. Plus le temps de résidence du fluide est court, moins le fluide est concentré. Ces plateaux ne sont pas parfaitement constants, les concentrations diminuent légèrement au cours du temps. Les concentrations moyennes calculées à partir de toutes les mesures correctes pendant l'injection à un débit x10 sont : $[Ca]_{\text{grès-fortx10}} = 2,96 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, $[Si]_{\text{grès-fortx10}} = 2,23 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[Mg]_{\text{grès-fortx10}} = 2,61 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (Tableau 5.2).

Les concentrations moyennes calculées à partir de toutes les mesures correctes pendant l'injection à un débit x2 sont : $[Ca]_{\text{grès-fortx2}} = 3,61 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, $[Si]_{\text{grès-fortx2}} = 3,59 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[Mg]_{\text{grès-fortx2}} = 3,111 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (Tableau 5.2).

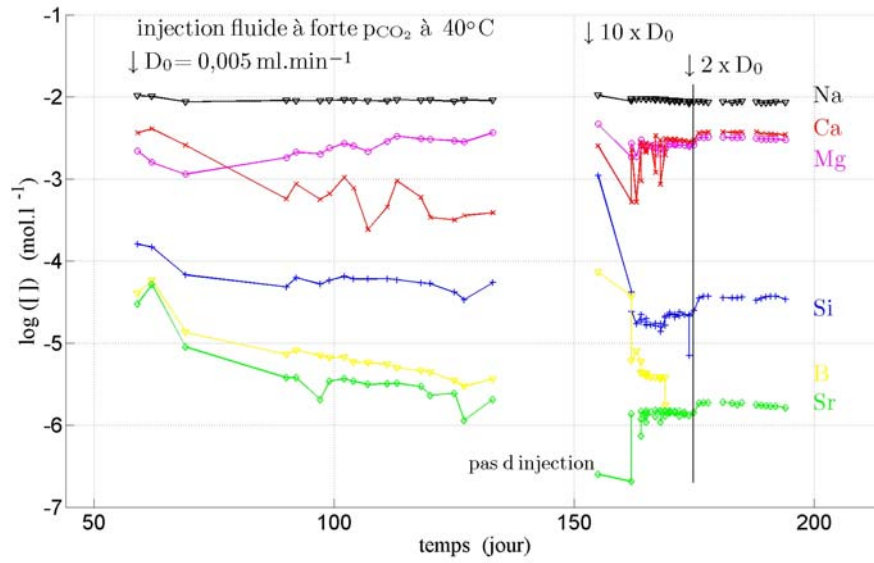


Figure 5.10: Concentrations chimiques mesurées pendant l'injection du fluide à forte p_{CO_2} au travers de l'échantillon de grès. A la reprise d'injection, le débit était 10 fois le débit initial, puis a été réduit à 2 fois le débit initial le jour 235.

Pendant ces deux périodes d'injection, les concentrations en calcium et magnésium sont très proches. Même si la concentration du calcium est légèrement plus élevée que celle du magnésium, comme le montre la Figure 5.11, les concentrations évoluent de la même façon. Cela confirme que le grès contient beaucoup de dolomite qui alimente de la même manière le fluide en magnésium et calcium. .

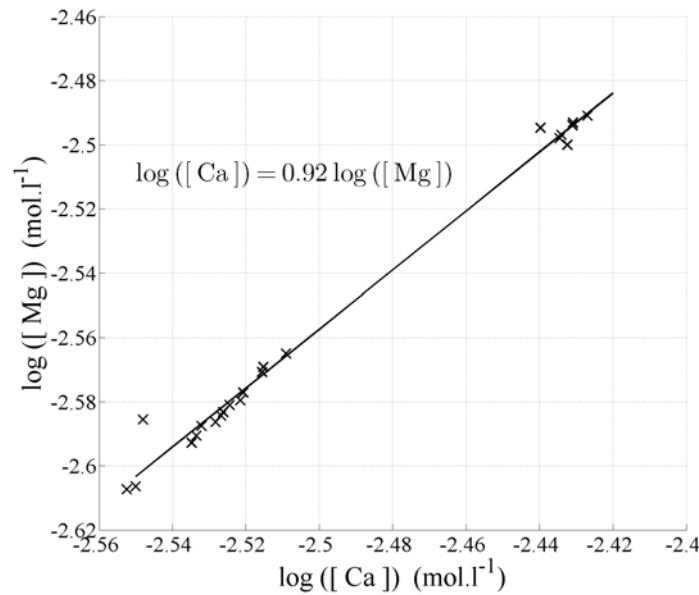


Figure 5.11: Relation entre les concentrations de calcium et de magnésium au cours des injections à fort débit du fluide à forte p_{CO_2} à travers l'échantillon de grès.

La courbe de concentration du silicium présente également un palier, plus marqué que ceux du calcium et du magnésium.

La concentration en sodium du fluide était proche de la composition en entrée, en particulier pendant les périodes de fort débit.

Par rapport à la composition calculée du fluide, au cours des injections à fort débit, la concentration du magnésium se situe entre les deux valeurs de concentration calculées avec et sans calcite. Comme nos résultats expérimentaux confirment que le ciment du grès contient principalement de la dolomite, les fluides sont plutôt sous saturés vis-à-vis de la dolomite, et cela explique que leurs concentrations varient lors de la diminution du débit.

Au cours de leurs expériences d'injection d'eau dans des agrégats de quartz, [He et al. \(2003\)](#) ont également observé des variations de la concentration en silicium en fonction du débit. Dans leurs expériences, à faible débit $\approx 0,0023 \text{ ml.min}^{-1}$, le fluide était à l'équilibre vis-à-vis du quartz, alors qu'à un débit 200 fois plus fort, le fluide était 6 fois moins saturé.

5.2.8 Conclusions sur les analyses de fluide

Malgré les difficultés pour mesurer précisément les concentrations des éléments mis en solution suite aux réactions chimiques (qui peuvent être distinctes de celles des éléments transportés par le fluide, à cause du déplacement éventuel de micro particules), les analyses mettent en évidence l'effet de la $p\text{CO}_2$ du fluide et l'effet du débit (ou du temps de résidence du fluide) sur sa composition en sortie de cellule triaxiale.

5.2.8.1 Forte concentration initiale et décroissance

Au cours de certaines expériences (Estailades n°1, Lavoux W520 et Lavoux W526), tous les éléments étaient significativement plus concentrés dans les premiers prélèvements de fluide. Cette forte concentration initiale affecte quasiment tous les éléments de la même façon, et est, pour l'échantillon W520, largement supérieure à la concentration théorique du fluide à l'équilibre avec la calcite. Le transport de particules de roche par le fluide peut expliquer cet artefact expérimental. Au fur et à mesure de l'injection, le nombre de particules transportées diminue, et les concentrations mesurées se rapprochent de celles qui résultent des réactions chimiques.

La diminution des concentrations en cours d'expérience peut s'expliquer par d'autres phénomènes, soit par la diminution de la rugosité des grains au cours de l'injection soit par la formation d'un chemin préférentiel d'écoulement dans l'échantillon. Dans les deux cas, cela se traduit par la diminution de la surface réactive, un ralentissement des interactions fluide-roche, et une éventuelle diminution des concentrations.

[Noiriel et al. \(2005\)](#) ont montré que pendant l'injection d'une eau acidifiée dans un calcaire, la surface réactive variait au cours de l'injection du fluide (départ de particules, et diminution de la rugosité des surfaces de grains), en particulier au début de l'injection. Ainsi, au début des expériences, ce phénomène peut avoir influencé l'évolution des concentrations. Cependant, les différences de surface ont été mesurées pour des variations de porosité plus élevées (au moins 2%), et elles ne peuvent expliquer que les concentrations soient plus hautes que les concentrations d'équilibre avec les trois minéraux considérés, sauf si la diminution de la surface réactive s'explique par le transport de petites particules. Après quelques semaines d'injection, les variations de surface sont plus faibles, ce qui peut expliquer que les variations de concentration dans le fluide soient moins importantes. Cependant les changements de sur-

face réactive observés par [Noiriel et al. \(2005\)](#) font suite à l'injection de quantités beaucoup plus importantes de fluide, à des débits plus élevés que dans nos expériences.

La formation de structures de dissolution, appelées “wormholes”, au cours de l'injection de fluides acides dans des échantillons provenant d'un même bloc de calcaire de Lavoux, a déjà été observée par [Guichet et al. \(2005\)](#). La formation de ces structures se traduit par une forte variation des concentrations en sortie d'échantillon, au moment où cette structure perce l'échantillon de part en part. Comme le montre la Figure 5.12, avant que le “wormhole” ne perce l'échantillon, les concentrations tendent vers les concentrations d'équilibre. Une fois que le “wormhole” a atteint l'extrémité de l'échantillon, la concentration chute brutalement. Dans leurs expériences, [Guichet et al. \(2005\)](#) ont observé la formation de ce genre de structure suite à des injections à des débits importants, 20 fois plus importants que celui des expériences menées dans ce travail. D'après [Daccord et al. \(1993\)](#) et [Golfier et al. \(2001\)](#), étant donné le faible débit de nos expériences, la formation de ce genre de structure sera lente, et il est donc peu probable que cela induise des variations importantes sur les concentrations en sortie.

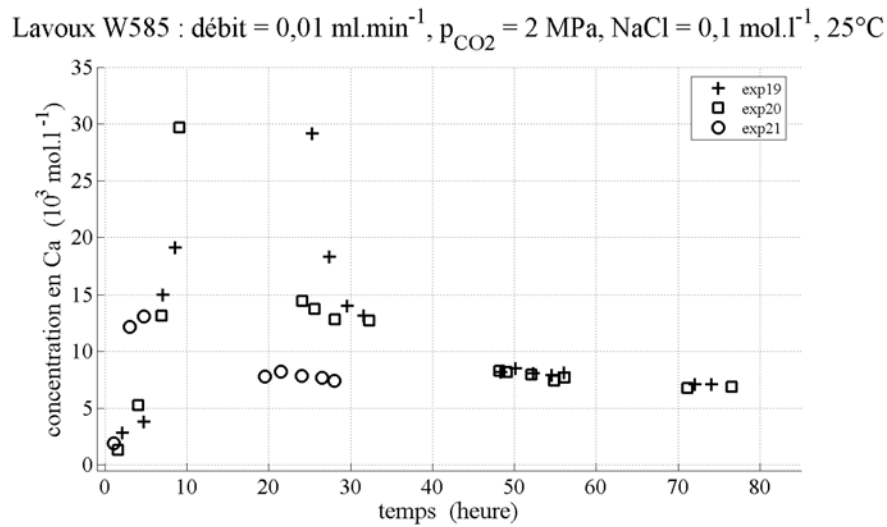


Figure 5.12: Concentrations en calcium mesurées par [Guichet et al. \(2005\)](#), au cours de l'injection d'une eau à 2 MPa de p_{CO_2} et $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ de NaCl, à un débit de $0,1 \text{ ml.min}^{-1}$ à 25°C , dans 3 morceaux de l'échantillon W585 de calcaire de Lavoux. La concentration augmente rapidement au début de l'expérience, mais une fois que le wormhole atteint la sortie du fluide, la concentration baisse drastiquement.

5.2.8.2 Effet de la p_{CO_2} du fluide

L'effet majeur théorique de la p_{CO_2} sur la composition du fluide est une forte augmentation de la concentration en calcium. Au cours des expériences, suite à l'augmentation de la p_{CO_2} , les concentrations de calcium ont effectivement augmenté. Cependant pour un des échantillons de Lavoux, la différence de concentration avec et sans CO_2 n'est pas si importante (Figure 5.13).

Les concentrations de magnésium sont encore plus variables que celles de calcium (Figure 5.14), mais elles restent plus élevées avec les fluides à forte p_{CO_2} (Estailades n°1, Lavoux W526 et W525, grès). Un ordre de grandeur sépare les concentrations mesurées avec l'échantillon de grès des concentrations mesurées sur les échantillons de calcaire. Cette différence de concentration peut s'expliquer par la faible quantité de magnésium dans les échantillons de calcaire, au moins 4 fois moins que dans l'échantillon de grès (Tableau 3.1).

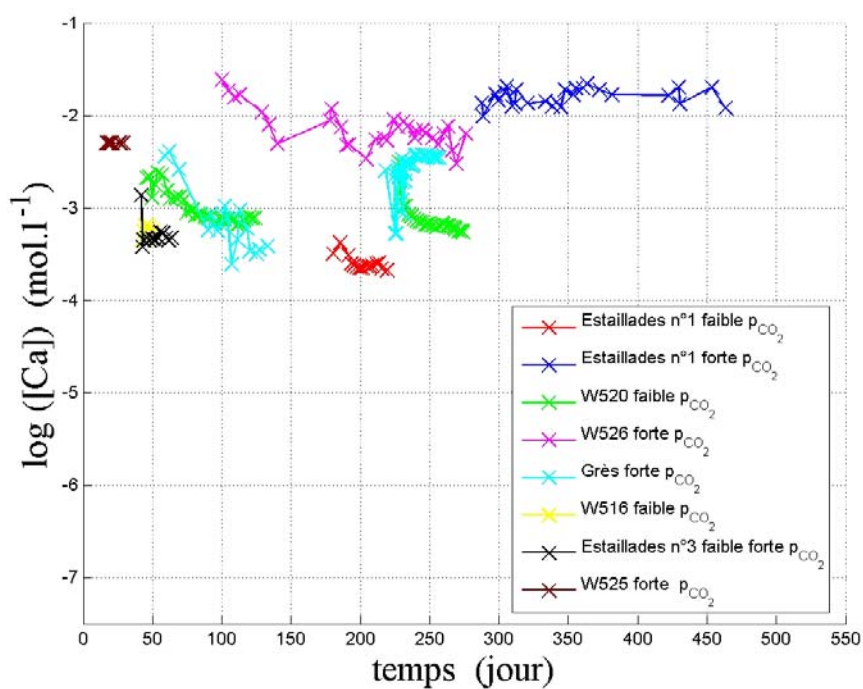


Figure 5.13: Concentrations en Ca mesurées pendant les différentes expériences.

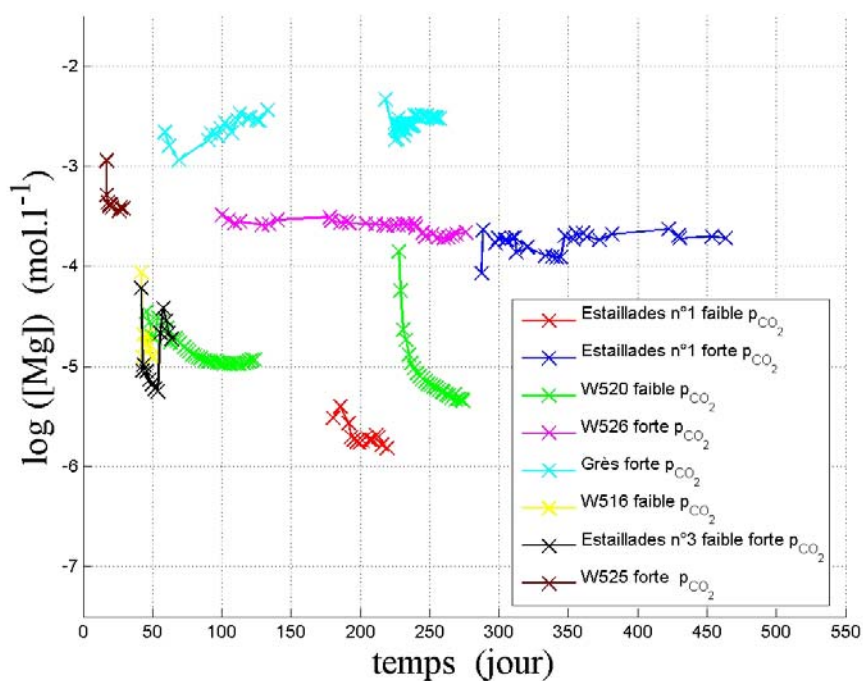


Figure 5.14: Concentrations en Mg mesurées pendant les différentes expériences.

L'ajout de CO_2 et la diminution du pH ont théoriquement peu d'effet sur la concentration en silicium. C'est ce qui est mesuré expérimentalement (Figure 5.15). Les concentrations en

silicium mesurées sont beaucoup moins variables que celles du calcium et du magnésium.

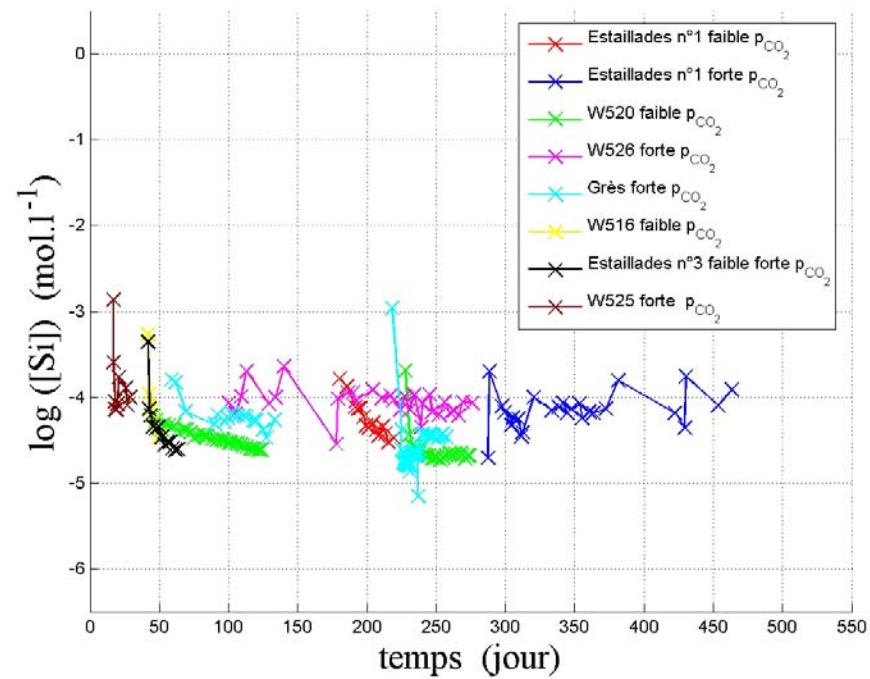


Figure 5.15: Concentrations en Si mesurées pendant les différentes expériences.

10 ⁻³ mol.l ⁻¹		[Ca]	[Si]	[Mg]	[Na]	[Sr]
Estailades n° 1	moyenne	0,234	0,047	0,002	0,005	0,000
inj. ^a à faible P _{CO₂}	écart-type	0,023	0,016	0,000	0,002	0,000
Estailades n° 1	interruption	0,300	0,169	0,003	0,013	0,000
Estailades n° 1	moyenne	16,24	0,075	0,182	0,034	0,007
inj. à forte P _{CO₂}	écart-type	3,09	0,033	0,032	0,013	0,001
Estailades n° 1	interruption	24,04	0,484	0,186	0,116	0,006
Estailades n° 3	moyenne	0,47	0,039	0,015	9,40	0,001
faible P _{CO₂}	écart-type	0,043	0,016	0,010	0,12	0,000
W520	moyenne	0,74	0,026	0,011	9,29	0,002
1 ^{ère} inj. à faible P _{CO₂}	écart-type	0,05	0,001	0,000	0,216	0,000
W520	interruption	3,107	0,203	0,141	11,474	–
W520	moyenne	0,589	0,021	0,005	9,409	–
2 ^{ème} inj. à faible P _{CO₂}	écart-type	0,036	0,001	0,000	0,111	–
W526 - forte P _{CO₂}	moyenne	6,004	0,085	0,237	9,034	0,004
injection	écart-type	1,582	0,019	0,031	0,128	0,000
W516 - faible P _{CO₂}	moyenne	0,192	0,020	0,001	9,41	0,000
injection	écart-type	0,151	0,000	0,000	0,33	0,000
W525 - forte P _{CO₂}	moyenne	9,956	0,114	0,414	10,56	0,006
injection	écart-type	2,066	0,063	0,044	0,192	0,001
Grès - forte P _{CO₂}	moyenne	0,46	0,052	3,43	9,03	–
injection à débit x1	écart-type	0,23	0,0097	0,39	0,15	–
Grès - forte P _{CO₂}	interruption	2,52	1,09	5,04	10,4	0,000
Grès - forte P _{CO₂}	moyenne	2,96	0,022	2,61	8,83	0,001
injection à débit x10	écart-type	0,076	0,001	0,076	0,15	0
Grès - forte P _{CO₂}	moyenne	3,61	0,036	3,11	8,60	0,002
injection à débit x2	écart-type	0,092	0,001	0,092	0,12	0

^ainjection

Tableau 5.2: Concentrations des espèces chimiques au cours des expériences. Pour les périodes d'injection, les concentrations moyennes sont calculées sur des périodes pendant lesquelles les concentrations ont peu évolué. Pour les périodes d'interruption d'injection, les concentrations sont celles mesurées dans le premier échantillon après la reprise de l'injection.

5.3 Evolution de la porosité

Suite à la circulation et au transport d'éléments par le fluide, la porosité au sein des échantillons a augmenté. Lorsque cela était possible, deux méthodes indépendantes ont été utilisées afin d'évaluer les variations de porosité des échantillons au cours des expériences : d'une part, l'évolution "théorique" de la porosité en utilisant les résultats des analyses chimiques et en effectuant un bilan de masse ; et d'autre part, la variation de porosité mesurée en utilisant les résultats de la tomographie par rayons X. Etant donné les résolutions et les incertitudes sur les données utilisées pour ces deux méthodes, les résultats sont différents, mais apportent des informations complémentaires.

5.3.1 Les deux méthodes utilisées

5.3.1.1 Utilisation des résultats des analyses chimiques

Les analyses donnent les concentrations moyennes des différents éléments pour chaque prélèvement de fluide en sortie de cellule triaxiale. Par ailleurs on connaît le volume de chaque prélèvement, il est donc ainsi possible de connaître la quantité et le volume de matière emportée hors de l'échantillon par le fluide. Pour les échantillons de calcaire, le volume de roche transporté est uniquement calculé à partir des éléments calcium et magnésium, provenant de la dissolution de la calcite et de la dolomite. Le volume dissous est calculé par la formule suivante :

$$V_{diss-chim} = \sum_i V_i \times ([Mg]_i \times \bar{V}_{CaMg(CO_3)_2} + ([Ca]_i - [Mg]_i) \times \bar{V}_{CaCO_3}) \quad (5.2)$$

avec V_i , le volume de chaque prélèvement i ; $[Ca]_i$ et $[Mg]_i$, les concentrations moyennes de calcium et magnésium de chaque prélèvement (mol.l^{-1}) ; \bar{V}_{CaCO_3} et $\bar{V}_{CaMg(CO_3)_2}$, les volumes molaires de la calcite et de la dolomite ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$).

Pour l'échantillon de grès, principalement composé d'un squelette de quartz et d'un peu de carbonates, deux calculs ont été effectués. Un premier, en ne considérant que le silicium pour évaluer la partie du squelette qui a été dissoute, et un deuxième en considérant, en plus, le calcium et le magnésium, pour évaluer le volume total emporté par le fluide. Etant donné la présence de feldspath dans l'échantillon, ce minéral aurait également pu être considéré pour le premier calcul, cependant, la concentration en aluminium était trop faible pour être mesurée correctement, et la concentration de l'élément potassium a été polluée.

5.3.1.2 Tomographie par rayons X

A partir des mesures par tomographie aux rayons X réalisées avant et après les expériences, il est possible d'estimer la variation de porosité moyenne de l'échantillon. Connaissant le volume total de l'échantillon, il est alors possible de connaître le volume de matière dissoute grâce à la formule suivante :

$$V_{diss-tomo} = \Delta\phi * V_{tot \text{ échantillon}} \quad (5.3)$$

avec $\Delta\phi$, la variation moyenne globale de la porosité de l'échantillon obtenue à partir de la mesure de l'atténuation des rayons X ; et $V_{tot \text{ échantillon}}$, le volume total de l'échantillon.

Pour obtenir $\Delta\phi$, la porosité des échantillons, avant et après les expériences, est calculée à partir de données de corrélation. Les données de corrélation relient, pour une composition

chimique et une taille d'échantillon données, la porosité à l'atténuation des rayons X :

$$\phi = A \times \text{attenuation} + B \quad (5.4)$$

avec A et B , les constantes de corrélation.

La destruction de beaucoup d'échantillons, ainsi que le manque de données avant expérience n'ont malheureusement pas permis de tirer pleinement profit de cette méthode. Sur l'échantillon de grès, des mesures au scanner ont été effectuées avant et après l'expérience, mais en l'absence de données de corrélation, il n'a pas été possible de quantifier les variations d'atténuation des rayons X en termes de porosité. Sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, seules des mesures après l'expérience ont été effectuées, les résultats ne permettent donc qu'une étude qualitative des résultats. L'échantillon W526 de calcaire de Lavoux a été complètement détruit, aucune mesure n'a été effectuée. L'échantillon W520 n'a été que partiellement détruit, des mesures ont été réalisées, mais aucune quantification n'a été possible.

5.3.2 Echantillon n°1 de calcaire des Estailades

On rappelle que Les deux fluides, à faible et forte p_{CO_2} respectivement, ont été injectés au travers de l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades. Le volume de matière transporté par les fluides, estimé à partir des mesures de concentrations, est d'environ 480 mm^3 , soit une augmentation de la porosité d'environ 1,9 points, de 30,4% à 32,3%.

L'échantillon n°1 de calcaire des Estailades n'a malheureusement été scanné qu'après l'expérience. La Figure 5.16 présente le profil de porosité calculé à partir de ces mesures.

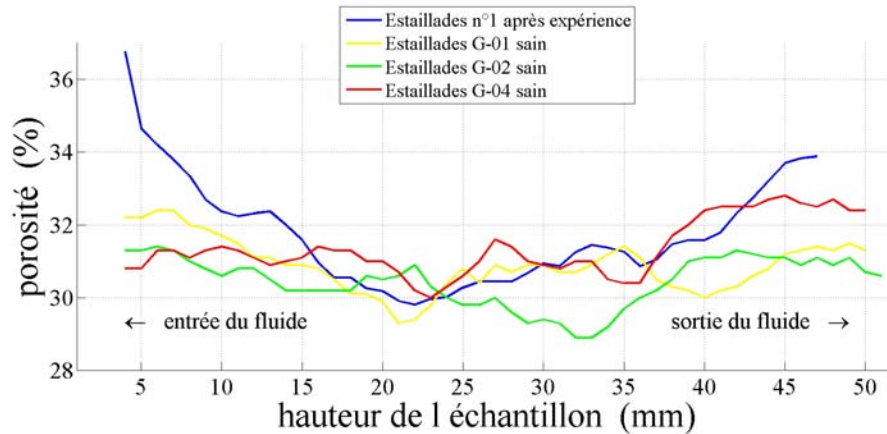


Figure 5.16: Profil de porosité de l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades à la fin de l'expérience, et de 3 échantillons de calcaire des Estailades non déformés. Les résultats ont été obtenus à partir des mesures par tomographie aux rayons X. La porosité moyenne globale de l'échantillon n°1 après l'expérience est d'environ 31,8%.

La porosité de l'échantillon est plus importante à l'entrée et à la sortie du fluide. La forte porosité du côté de l'entrée s'explique par la très forte réactivité du fluide lorsqu'il arrive dans l'échantillon. Cependant, des dommages provoqués aux deux extrémités de l'échantillon, lors de son démontage, expliquent pour une part ces valeurs élevées (Figure 5.17). L'hétérogénéité de la porosité dans le calcaire des Estailades doit aussi être soulignée. La valeur moyenne globale de la porosité après expérience est estimée à 31,8%. Cette valeur de la porosité est

inférieure à la valeur obtenue à partir des résultats des analyses chimiques (32,3%), malgré les parties abîmées de l'échantillon, principalement parce que la porosité moyenne initiale de l'échantillon a été estimée à partir de la porosité de la partie centrale de l'échantillon après l'expérience. Ainsi, comme la porosité initiale de l'échantillon peut être légèrement plus importante, la différence n'est pas prise en compte, sur toute la hauteur de l'échantillon. Un autre élément qui peut expliquer la différence entre les résultats de la chimie et de la tomographie, est l'incertitude sur les données utilisées pour calculer la porosité à partir des mesures d'atténuation.

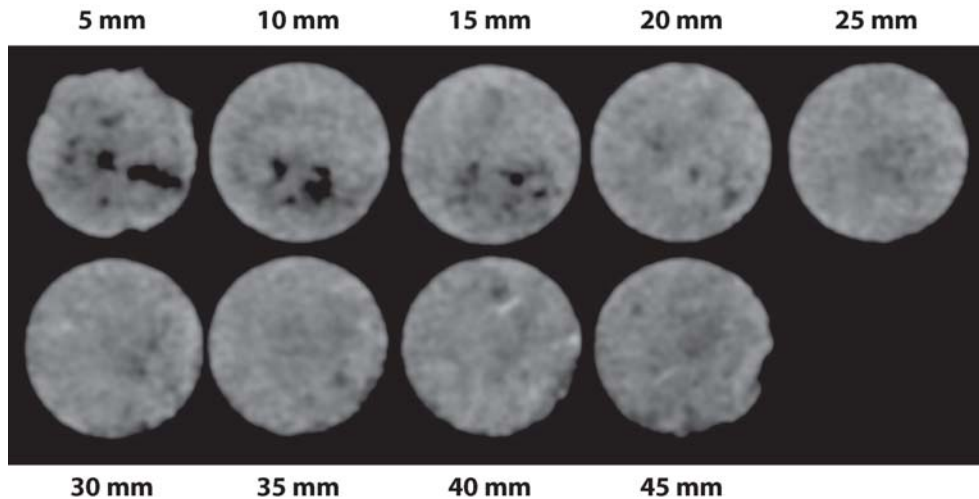


Figure 5.17: Coupes tomographiques de l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades après déformation. Les régions en noir situées dans la zone d'entrée du fluide correspondent à une augmentation localisée de la porosité de 40 à 100 % environ.

Outre les variations moyennes de porosité sur la longueur de l'échantillon, les résultats de tomographie apportent également des informations sur la localisation des variations de porosité. Les Figures 5.18 et 5.19 présentent des reconstructions 3D, avec un même seuil d'atténuation, de deux échantillons de calcaire des Estailades de même porosité moyenne initiale (un échantillon sain, et l'échantillon n°1 après expérience). Ces images permettent de se rendre compte que la distribution de la porosité n'est pas homogène, même pour l'échantillon sain (Figure 5.19). Comme le montre le profil de la Figure 5.16, du côté de l'injection du fluide l'augmentation de porosité est plus importante et plus localisée, alors que du côté de la sortie du fluide, elle est beaucoup moins prononcée. Sur la Figure 5.18 on peut voir la partie endommagée de l'échantillon (en haut à gauche de l'échantillon). La porosité semble également plus élevée au centre de la face de sortie du fluide.

Outre cette différence entre l'entrée et la sortie de l'échantillon, on observe également que la dissolution a pris place préférentiellement sur la partie "supérieure" de l'échantillon, et non pas de manière uniforme dans tout l'échantillon.

5.3.3 Echantillons de calcaire de Lavoux

Les fluides à faible et à forte p_{CO_2} ont respectivement été injectés au travers des échantillons W520 et W526 de calcaire de Lavoux. A partir des résultats des analyses chimiques, les volumes de roche mobilisés par les fluides hors des cellules triaxiales sont respectivement de $33,2 \text{ mm}^3$ et $204,4 \text{ mm}^3$ (le volume total de solide dans les échantillons était d'environ 17970 mm^3). Lors

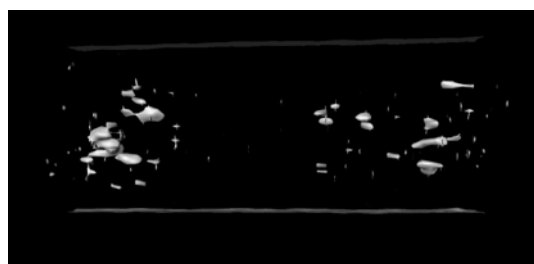


Figure 5.18: Reconstruction 3D d'un échantillon de calcaire des Estailades de même porosité moyenne que l'échantillon n° 1, pour un seuil d'atténuation de 1600.

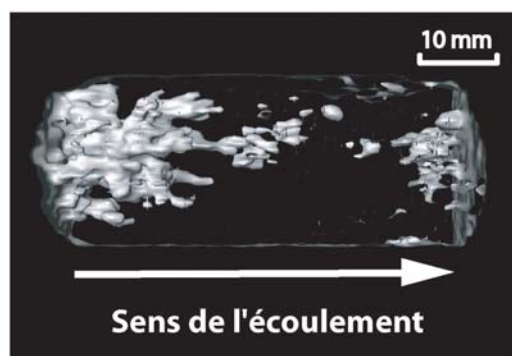


Figure 5.19: Reconstruction 3D de l'échantillon de calcaire des Estailades après l'expérience et l'injection des deux fluides, pour un seuil d'atténuation de 1600.

de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} , le fluide était beaucoup plus concentré en calcium ce qui explique l'écart entre ces deux résultats. Ces volumes de roche dissous correspondent à des augmentations de porosité de 0,18% et 1,13%, respectivement.

Des mesures de tomographie ont été réalisées seulement sur l'échantillon W520, cependant il n'a pas été possible de les analyser quantitativement. Les Figures 5.20 et 5.21 représentent des reconstructions 3D de l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux avant et après les expériences pour un seuil d'atténuation de 1965.

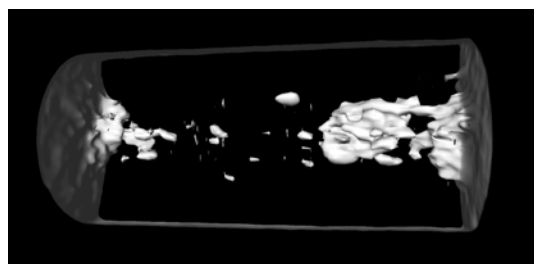


Figure 5.20: Reconstruction 3D de l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux avant l'expérience. Le seuil d'atténuation pour cette image est 1965.

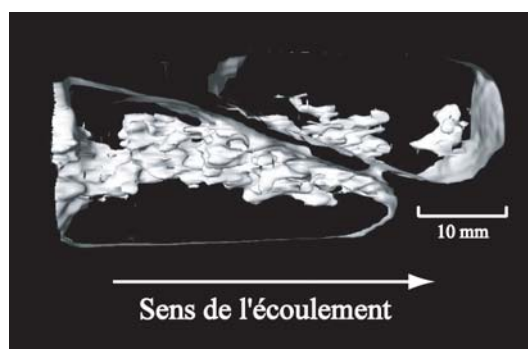


Figure 5.21: Reconstruction 3D de l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux après l'expérience. Une zone de plus forte porosité est visible sur toute la longueur de l'échantillon. Le seuil d'atténuation pour cette image est 1965.

Sur ces images, on peut voir que la porosité initiale de l'échantillon n'est pas distribuée de manière homogène avant l'expérience, mais qu'elle l'est encore moins après. Cependant, le fait que l'hétérogénéité de l'échantillon paraisse importante avant l'expérience est accentué par le fait qu'elle évolue peu au cours de l'injection. Le différence de porosité avant et après l'expérience est moins marquée que sur les autres échantillons. L'augmentation de la porosité reste proche de l'hétérogénéité initiale de la roche. Sur l'image de la Figure 5.21, après perco-

lation, on observe une grande fracture traversant l'échantillon. Cette fracture a été produite lors du remontage de l'expérience avec l'échantillon W520. La zone de plus forte porosité est située dans la partie centrale de l'échantillon, sur presque toute sa hauteur. Cette zone de plus grande porosité s'étend de part et d'autre de la fracture. On peut en déduire que la circulation du fluide s'est faite de manière préférentielle dans cette zone de l'échantillon. Cette observation explique en partie la longue période nécessaire pour évacuer le fluide fortement saturé lors de la reprise de l'injection (Figure 5.6).

Le fait que la zone de forte porosité n'affecte pas complètement l'échantillon s'explique par la faible activité chimique du fluide injecté, et par sa faible vitesse, comme l'ont déjà démontré Bazin *et al.* (1996) et Golfier *et al.* (2001). A faible débit, et avec un fluide peu réactif (par rapport à des fluides à plus faible pH), au cours de sa progression dans l'échantillon le fluide se met localement à l'équilibre avec la roche, ralentissant ainsi la progression de la zone dissoute. Comme observé par Guichet *et al.* (2005), avec un débit plus important ($0,1 \text{ ml.min}^{-1}$) et un fluide plus réactif ($p_{\text{CO}_2} = 2 \text{ MPa}$), l'augmentation de la porosité est localisée le long de chemin préférentiel, qui s'étend sur toute la hauteur de l'échantillon (Figure 5.22).

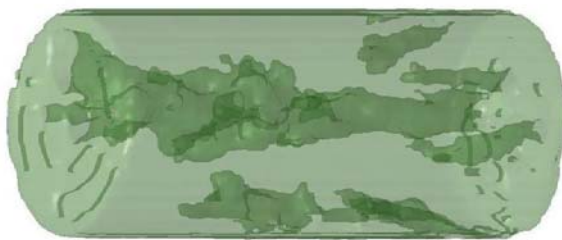


Figure 5.22: Image 3D de l'échantillon W521 de calcaire de Lavoux après une expérience de Guichet *et al.* (2005), débit = $0,1 \text{ ml.min}^{-1}$, $p_{\text{CO}_2} = 0,8 \text{ MPa}$, $\text{NaCl} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Calculée à partir des résultats des analyses chimiques, l'augmentation de la porosité est d'environ $12,3 \text{ mm}^3$, soit $+0,7\%$. Aucune mesure de tomographie à rayons X n'a été effectuée sur cet échantillon après l'expérience.

5.3.4 L'échantillon VR51-03 de grès

Etant donné les erreurs sur les analyses chimiques pendant la première partie de l'injection (voir partie 5.2.7), le calcul du volume de roche évacué par la percolation s'est fait en utilisant les concentrations moyennes calculées pendant les périodes à des débits plus importants. Pour la première période d'injection à un débit faible, les concentrations de calcium et de magnésium ont été supposées égales aux concentrations de ces éléments pendant l'injection à 2 fois le débit initial. Avec cette hypothèse, le volume total transporté par le fluide est de 358 mm^3 (le volume total de l'échantillon était d'environ 21310 mm^3), soit une augmentation de la porosité de $15,8\%$ à $17,5\%$ ($+1,7\%$). Comme au cours de la première période, le temps de résidence du fluide était plus long, les concentrations de calcium et de magnésium devaient être plus élevées que celles utilisées pour le calcul, et donc, l'augmentation de porosité doit être plus grande.

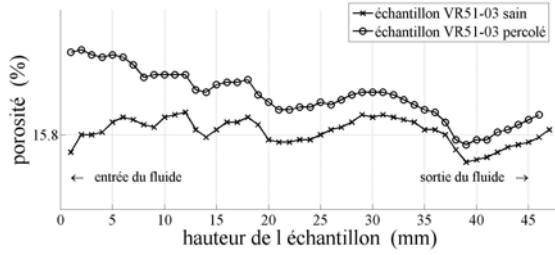


Figure 5.23: Résultat des mesures scanners effectuées sur l'échantillon de grès avant et après l'expérience.

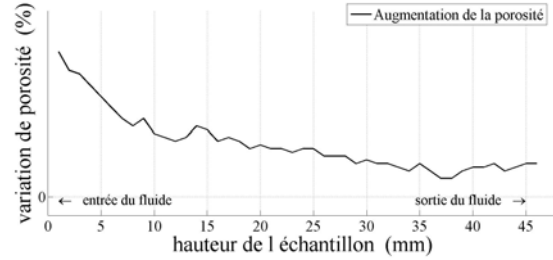


Figure 5.24: Variation de porosité de l'échantillon de grès suite à l'injection de l'eau à forte p_{CO_2} .



Figure 5.25: Reconstruction 3D de l'échantillon VR51-03 de grès avant les expériences. Le seuil d'atténuation pour cette image est 1290.

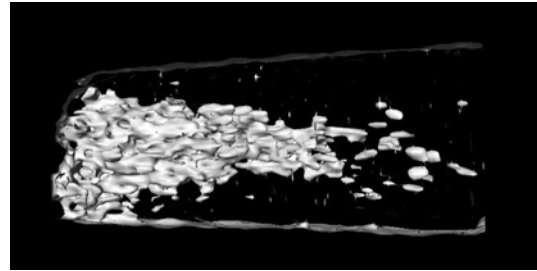


Figure 5.26: Reconstruction 3D de l'échantillon VR51-03 de grès après l'expérience. Le seuil d'atténuation pour cette image est 1290.

En ne considérant que le silicium, fournie par le squelette de quartz de la roche, le volume dissous est uniquement de 1 mm^3 .

Il n'a pas été possible de quantifier la porosité de l'échantillon par les mesures de tomographie. La Figure 5.23 représente qualitativement les profils de porosité de l'échantillon de grès avant et après l'injection du fluide à forte p_{CO_2} . La porosité a augmenté sur toute la longueur de l'échantillon, mais l'augmentation de porosité est plus marquée du côté de l'arrivée du fluide. L'augmentation de la porosité décroît en s'approchant de la sortie du fluide, mais reste non nulle à la sortie du fluide (Figure 5.24).

La Figure 5.25 montre que la porosité de l'échantillon de grès n'est pas homogène. Après l'expérience, une grande zone a été affectée par la dissolution du côté de l'entrée du fluide (Figure 5.26). Cette zone en forme de cône se propage dans tout l'échantillon. Pour les Figures 5.25 et 5.26, le seuil d'atténuation est choisi de manière à bien mettre en avant les différences avant et après l'expérience.

5.3.5 Conclusion sur l'évolution de la porosité

Les analyses chimiques et les mesures par tomographie à rayons X ont quantifié l'augmentation de la porosité et sa localisation pour chaque échantillon.

Dans les échantillons de calcaire, pour un même volume de fluide injecté, l'augmentation de la porosité a été au moins d'un ordre de grandeur plus forte en présence du fluide à forte p_{CO_2} qu'en présence du fluide à faible p_{CO_2} (partie 5.3.3). Cette différence s'explique par la plus grande solubilité de la calcite avec la diminution du pH (Figure 5.2), et donc, par un

transfert de matière plus rapide.

Pour l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux, dans lequel le fluide à faible p_{CO_2} a été injecté, l'augmentation de la porosité est très faible (0,1%). La zone de plus grande porosité se dessine dans la partie centrale de l'échantillon, sur presque toute sa hauteur. Cette zone semble dépendre de l'hétérogénéité initiale de l'échantillon (Figure 5.21).

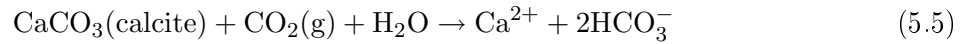
Pour les échantillons dans lesquels le fluide à forte p_{CO_2} a été injecté, l'augmentation de la porosité est significativement plus importante du côté de l'entrée du fluide (Figures 5.19 & 5.26). Cependant, sa répartition spatiale diffère entre l'échantillon de calcaire des Estailades et l'échantillon de grès. Pour l'échantillon de calcaire des Estailades, l'augmentation de la porosité est localisée le long de "wormholes", entre lesquels la porosité ne semble pas avoir évolué. La formation de "wormholes" s'explique par la forte réactivité du fluide vis-à-vis de la calcite. Dans l'échantillon de grès, sur chaque section de l'échantillon, l'augmentation de la porosité est répartie de manière plus homogène que pour l'échantillon de calcaire des Estailades. Cette différence s'explique par la structure de la roche : des grains de quartz cimentés par de la dolomite. Au cours de l'injection, les grains de quartz se sont peu dissous, seul le ciment de dolomite a réagi avec le fluide. L'augmentation de la porosité a été contrôlée par la répartition initiale du ciment dolomitique dans l'échantillon.

5.3.6 Influence de l'écart à l'équilibre

5.3.6.1 Définition de l'écart à l'équilibre

L'écart à l'équilibre, ΔG , d'une réaction chimique représente l'énergie maximale disponible pour la réaction.

Pour la réaction de dissolution de la calcite :



l'écart à l'équilibre est défini par :

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \cdot \ln[Q] \quad (5.6)$$

avec ΔG_0 , l'énergie standard de la réaction à 25°C et 1 bar ($J \cdot mol^{-1}$) ; R , la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ; T , la température (K) ; et, $\ln[Q]$, le quotient des activités des différentes espèces, défini, pour la réaction de dissolution de la calcite par :

$$\ln[Q] = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]^2}{[CaCO_3][CO_2]} \quad (5.7)$$

Naturellement, un système tend à réduire son énergie globale en réduisant l'écart à l'équilibre vis-à-vis de chaque réactif. Lorsqu'un système est à l'équilibre, $\Delta G = 0$, il n'évolue plus. En revanche, un écart à l'équilibre important, $\Delta G \ll 0$, tend à accélérer la cinétique des réactions (Hellmann et Tisserand, 2006).

Le calcul de l'écart à l'équilibre vis-à-vis des minéraux majeurs de nos échantillons permet d'évaluer l'ampleur des réactions chimiques qui ont pris place dans les échantillons, ainsi que l'énergie encore disponible pour ces réactions. Pour un minéral donné, si $\Delta G = 0$ à la sortie de la cellule triaxiale, le fluide est à l'équilibre, et la dissolution de ce minéral était peu importante du côté de la sortie du fluide. Par contre, si le ΔG est important, la dissolution du minéral a pris place de manière significative sur toute la longueur de l'échantillon, même près de la

sortie du fluide.

5.3.6.2 Calcul des écarts à l'équilibre avec EQ3NR

Le logiciel EQ3NR (Wolery et Daveler, 1992) a été utilisé afin d'évaluer l'écart à l'équilibre du fluide à la sortie de la cellule triaxiale. Les simulations ont pris place dans les mêmes conditions de température et de pression partielle de CO_2 que les expériences, et les concentrations moyennes du fluide en sortie ont été utilisées comme données d'entrée (Tableau 5.2).

A l'entrée d'un échantillon, le fluide étant sous saturé vis-à-vis de la roche, l'écart à l'équilibre est maximal, $\Delta G \ll 0$, et les réactions chimiques sont les plus rapides. Au fur et à mesure de la dissolution de la roche par le fluide, les concentrations augmentent et l'écart à l'équilibre diminue, $\Delta G \rightarrow 0$, l'affinité chimique du fluide décroît.

Les écarts à l'équilibre calculés pendant les injections de fluide, et pendant les interruptions d'injection, sont présentés dans le Tableau 5.3. Pour les périodes d'injection, la concentration moyenne des fluides a été calculée sur des périodes pendant lesquelles la concentration des différentes espèces évoluait peu. Pour les périodes d'interruption de l'injection, les concentrations mesurées dans le premier prélèvement de fluide après la reprise de l'injection ont été utilisées pour les calculs.

kJ.mol^{-1}	ΔG Calcite	ΔG Dolomite	ΔG Quartz	ΔG Chalcédoine	ΔG Cristobalite	ΔG Aragonite
Est. n°1 - faible p_{CO_2} - inj. ^a	+1.52 sat ^b	-2.20	-2.36	-3.91	-5.51	+0.69 sat
Est. n°1 - faible p_{CO_2} - int. ^c	+2.94 sat	+0.52 sat	-2.46	-4.01	-5.60	+2.12 sat
Est. n°1 - forte p_{CO_2} - inj.	-0.56 sat	-4.69	-5.79	-7.33	-8.82	-1.52 sat
Est. n°1 - forte p_{CO_2} - int.	+2.12 sat	-0.46 sat	-0.30	-1.14	-3.33	+1.15 sat
W520 - faible p_{CO_2} - inj. n°1	+8.11 sat	+13.21 sat	-9.07	-10.62	-12.19	+7.25 sat
W520 - faible p_{CO_2} - int.	+13.81 sat	+28.04 sat	-8.83	-10.38	-11.94	+12.94 sat
W520 - faible p_{CO_2} - inj. n°2	+6.68 sat	+8.78 sat	-7.36	-8.91	-10.47	+5.81 sat
W526 - forte p_{CO_2} - inj	-11.59	-23.97	-2.00 sat	-3.55	-5.12	-12.45
W526 - forte p_{CO_2} - int	-7.07	-16.18	-1.69 sat	-3.24	-4.80	-7.93
grès VR51-03 - forte P_{CO_2} - inj. x1	-20.45	-28.03	-3.29	-4.84	-6.40	-21.32
grès VR51-03 - forte P_{CO_2} - int.	-13.87	-16.89	+4.46	+3.09	+1.52	-14.03
grès VR51-03 - forte P_{CO_2} - inj. x10	-13.99	-20.70	-5.50	-7.05	-8.61	-14.86
grès VR51-03 - forte P_{CO_2} - inj. x2	-12.67	-18.10	-4.26	-5.81	-7.37	-13.52

^ainjection du fluide^bfluide saturé^cinterruption de l'injection fluide

Tableau 5.3: Ecart à l'équilibre des fluides en sortie de cellule triaxiale dans les conditions de température et de p_{CO_2} des expériences. Les écarts à l'équilibre ont été calculés par le logiciel EQ3NR.

Les valeurs d'écart à l'équilibre confirment que pour l'expérience sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, le fluide était à l'équilibre au cours de chacune des injections. De même pour l'échantillon W520 de calcaire de Lavoux, pendant chacune des injections, le fluide était à l'équilibre. Lors de la reprise de l'injection, le fluide était sur-saturé vis-à-vis des minéraux majeurs. Pour l'expérience avec l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux, le fluide était très loin de l'équilibre. Pour l'expérience avec l'échantillon de grès, le fluide était sous-saturé vis-à-vis des carbonates. Avec la réduction du débit, le fluide s'est légèrement rapproché d'un état d'équilibre.

Ces informations sur les écarts à l'équilibre aident à comprendre les motifs des zones de plus forte porosité observées par tomographie. Pour les deux échantillons de calcaire, à la sortie de l'échantillon, le fluide est à l'équilibre avec la roche. Du côté de la sortie du fluide, les dissolutions étaient donc peu importantes, et cela explique que pour ces deux échantillons l'augmentation de porosité ne soit pas visible sur toute leur hauteur. Pour l'échantillon de grès, l'écart à l'équilibre du fluide à la sortie est élevé, ainsi, même du côté de la sortie du fluide, la dissolution était encore importante, c'est pour cela que la porosité a significativement augmenté sur toute la longueur de l'échantillon, contrairement aux échantillons de calcaire.

5.4 Simulations couplés chimie-transport sous CooRES

Afin d'aider à l'interprétation des résultats des analyses chimiques en sortie de cellule triaxiale, et de mieux comprendre comment les interactions fluide-roche ont pris place au cours de la circulation, des simulations ont été effectuées avec le code chimie-transport CooRES (CO₂ Reservoir Environmental Simulator) développé à l'IFP.

Au cours des expériences, plusieurs mécanismes sont potentiellement mis en jeu du fait des réactions entre les fluides et les minéraux constitutifs des roches utilisées : 1- pression-dissolution dans les zones de contacts entre les grains ; 2- transport réactif par dissolution des minéraux dans les pores libres et transport de la matière dissoute ; 3- le transport de micro particules, ... Le modèle chimie-transport de type CooRES contient la physique du processus 2, et peut donc apporter des informations sur ce mécanisme.

5.4.1 Principe de ce code - Objectifs des simulations

Le logiciel CooRES a été conçu pour la modélisation du stockage du CO₂ dans les réservoirs de gaz ou d'hydrocarbures exploités, ou dans les aquifères salins profonds. Il regroupe deux logiciels : une partie chimie avec le logiciel ARCHIMÈDE, et une partie transport polyphasique en milieu poreux avec le logiciel SIMUSCOPP. Le couplage de ces deux logiciels prend en compte les couplages de type chimie-transport qui ont lieu lors du stockage du CO₂ dans un réservoir.

Les simulations avec CooRES ont été réalisées à l'échelle de l'échantillon, afin de mieux contraindre l'évolution du fluide et de l'échantillon dans le temps et dans l'espace. La comparaison avec les résultats expérimentaux peut aider à comprendre certains résultats, mais elle est aussi limitée par la capacité du modèle à représenter, ou non, tel phénomène physique.

5.4.2 Géométrie - Maillage

La géométrie choisie pour les simulations sous CooRES est un parallépipède, dont la section et le volume sont similaires à ceux de l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux, qui fait l'objet

des simulations. L'échantillon est représenté par une grille de $50 \times 5 \times 1$ mailles de même taille ($\Delta x = 1 \text{ mm}$, $\Delta y = 4 \text{ mm}$, $\Delta z = 20 \text{ mm}$, Figure 5.27). L'injection s'effectue uniquement par les mailles situées à l'entrée du modèle, comme pour les expériences.

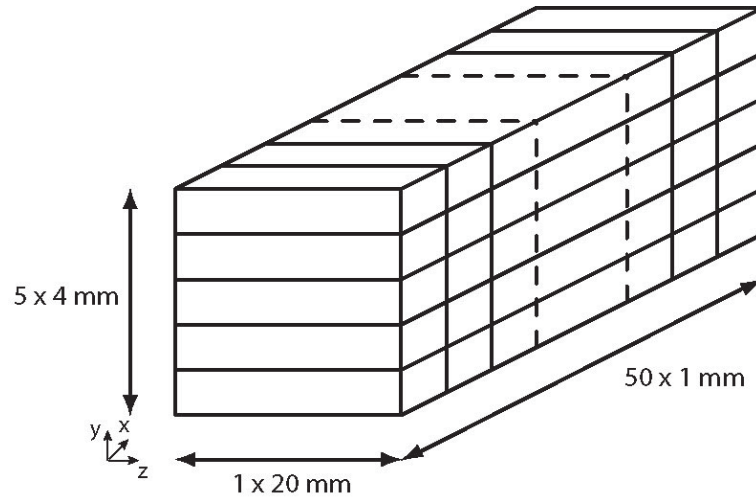


Figure 5.27: Grille utilisée sous CooRES pour représenter l'échantillon.

5.4.3 Composition de la roche

Le modèle CooRES est basé sur un modèle de grains sphériques “flottants”, c'est-à-dire que toute la surface des grains est prise en compte pour les réactions. Afin de s'approcher de la surface réelle de la roche, il faut alors multiplier cette surface par un paramètre d'ajustement qui la modifie, on obtient ainsi la surface réactive de roche (Brosse *et al.*, 2005).

Les simulations ont été menées sur une roche composée de 77,5% de calcite et de 0,5% de quartz, afin de simuler le calcaire de Lavoux, les 22% restant représentent la porosité. La taille des grains de calcite est d'environ $200 \mu\text{m}$, ce qui correspond à une surface spécifique totale d'environ $100 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$. Pour le quartz, la surface spécifique a été fixée à $50 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$, soit une taille de grains d'environ $1,5 \mu\text{m}$ de diamètre, elle est restée la même pour toutes les simulations. Pour les tailles de grains et les proportions indiquées ci-dessus, la surface spécifique totale est d'environ $0,02 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, or la surface BET de ce calcaire est d'environ $0,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Même si la surface BET ne correspond pas à la surface réactive réelle de la roche, elle peut donner une indication sur le choix du paramètre d'ajustement.

Pour les simulations, différentes tailles de grains ont été utilisées, soit une taille de grains de $200 \mu\text{m}$ pour se rapprocher de la taille réelle des grains, soit une taille de grains de 2 m pour s'approcher des résultats expérimentaux mesurés lors de l'expérience sur l'échantillon W526. Une taille de grains de 2 m permet de réduire la surface spécifique réagissant avec le fluide.

5.4.4 Composition des fluides

5.4.4.1 Composition du fluide en entrée

La composition du fluide en entrée est la plus proche possible (dans la limite du possible avec CooRES) de la composition du fluide à forte pression partielle de CO_2 injecté au cours de l'expérience sur l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux. Ainsi, la quantité de carbone

dissous dans le fluide à l'entrée est fixée à $1 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 3,5$), le maximum autorisé par le logiciel dans sa version actuelle. La concentration en NaCl est également connue et fixée à $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

5.4.4.2 Composition du fluide initialement présent dans l'échantillon

L'échantillon doit initialement être saturé par un fluide à l'équilibre avec la roche. La composition de ce fluide est : $[\text{Ca}]_{ini} = 9,16 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, $[\text{Mg}]_{ini} = 9,3 \times 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ et $[\text{Na}]_{ini} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

5.4.5 Caractéristiques du modèle et conditions aux limites

Les conditions aux limites du modèle sont les mêmes que celles de l'expérience : un débit imposé en entrée, et une pression imposée en sortie. La pression imposée à la sortie est de $8,2 \text{ MPa}$. Le débit correspondant aux expériences est de $7 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ (soit $0,00486 \text{ ml.min}^{-1}$). Ce paramètre a évolué dans les simulations afin de tester son influence sur l'évolution des concentrations dans l'échantillon.

5.4.6 Résultats des simulations

5.4.6.1 Les conditions les plus proches des expériences

Une première simulation a été réalisée dans les conditions les plus proches de l'expérience : avec une surface de grains de $100 \text{ m}^2.\text{l}^{-1}$ pour la calcite (grains de diamètre $200 \mu\text{m}$), et un débit de $7 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ ($0,00486 \text{ ml.min}^{-1}$). Les profils de concentration en calcium, sur la longueur de l'échantillon, sont présentés sur la Figure 5.28, pour les temps de 0,5 jour et 10 jours. La circulation du fluide se fait de la gauche vers la droite des graphiques.

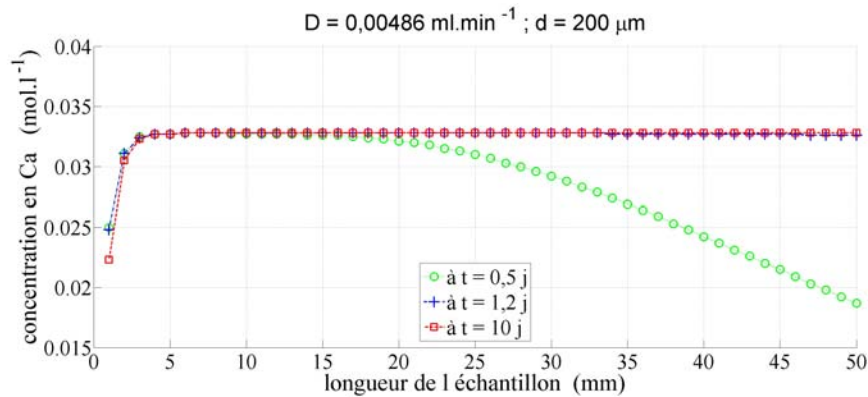


Figure 5.28: Concentration en Ca dans l'échantillon aux temps : $t = 0,5 \text{ j}$, $t = 1,2 \text{ j}$ et $t = 10 \text{ j}$; $D = 0,00486 \text{ ml.l}^{-1}$, $d = 200 \mu\text{m}$.

Après 0,5 jours d'injection, la concentration la plus faible se situe près de la sortie du fluide à cause du mélange entre le fluide initialement présent dans l'échantillon avec le fluide à forte pCO_2 qui vient d'être injecté (Figure 5.28). Le fluide initialement présent dans l'échantillon est progressivement remplacé par le fluide à forte pCO_2 . Du côté de l'injection, la concentration en calcium est également légèrement plus faible, cela s'explique par le fait que le fluide injecté n'a pas encore eu le temps de réagir avec la roche. L'équilibre entre le fluide injecté et la roche se fait rapidement, en 4 mailles (4 mm). Une fois que le fluide est à équilibre avec la

calcite, la concentration du calcium est de $3,28 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ et n'évolue plus dans le reste de l'échantillon. Au cours de l'expérience sur l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux, la concentration en calcium était de $6 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en sortie de cellule triaxiale (Tableau 5.2).

Après 10 jours d'injection, le fluide initialement présent dans l'échantillon a complètement été chassé (Figure 5.28). Mis à part dans les 4 premières mailles nécessaires au fluide pour se mettre à l'équilibre avec la calcite, la concentration en calcium est constante dans tout le reste de l'échantillon. En sortie (maille 50), entre les jours 1 et 10 la concentration n'évolue pas, elle est égale à la concentration d'équilibre entre le fluide et la roche. Les résultats des simulations montrent également que les interactions entre le fluide et la roche ne prennent place que sur les premiers millimètres d'échantillon, même si, comme discuté précédemment, la surface réactive de la roche dans ces simulations est faible.

5.4.6.2 Les résultats des simulations les plus proches de nos expériences

Afin de se rapprocher des concentrations en calcium mesurées lors des expériences, le débit du fluide a été augmenté et la surface géométrique diminuée. Pour un débit de $7 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ (10 fois plus rapide que le débit de référence), et une taille de grains de 2 m de diamètre, la concentration à la sortie de l'échantillon est de $3,62 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ après 10 jours d'injection (Figure 5.29), plus proche de $6 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ obtenu avec l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux (Tableau 5.2). Une taille de grains de 2 m permet de réduire fortement la surface spécifique réagissant avec le fluide, et ainsi de se rapprocher des concentrations mesurées expérimentalement.

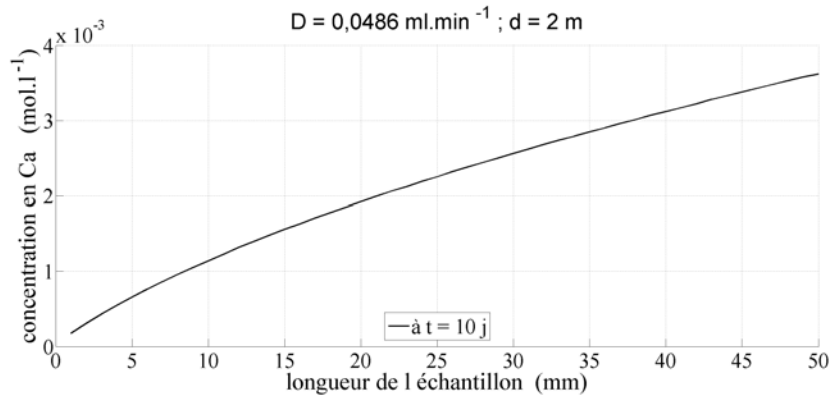


Figure 5.29: Concentration en Ca dans l'échantillon au temps : $t = 10 \text{ j}$; $D = 0,0486 \text{ ml.l}^{-1}$, $d = 2 \text{ m}$.

Dans cette simulation, le faible temps de résidence du fluide ainsi que la faible surface réactive peuvent, entres autres, expliquer les faibles concentrations. Le fluide n'a pas le temps de s'équilibrer avec les minéraux constitutifs de la roche. Ces conditions de simulation sont très peu réalistes, et très éloignées des conditions de l'expérience sur l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux, et semble donc indiquer que la p_{CO_2} du fluide était inférieure à 8 MPa.

5.4.7 Conclusion sur la simulation avec CooRES

5.4.7.1 Des difficultés

Pour le moment, CooRES ne gère pas les fluides avec des concentrations supérieures ou égales à $1 \text{ mol/kgH}_2\text{O}$, ce qui pose problème pour simuler de très forte p_{CO_2} .

Au cours d’une simulation, dès qu’un élément disparaît de la première maille (dissolution totale), il n’est plus pris en compte dans les calculs pour les autres mailles (alors que l’élément y est toujours présent).

Le choix de la surface réactive est difficile. Quelle surface réactive utiliser pour les simulations ? Et comment s’en approcher ? La difficulté est de reproduire, ou au moins de s’approcher, de la complexité naturelle des roches. En particulier, les calcaires utilisés présentent une micro porosité à l’intérieur de certains grains (le plus souvent des bioclastes, Figure 3.1). Cette micro porosité est atteinte lors des mesures BET, mais n’est pas reproduite par le modèle de grains utilisé, de grandes différences peuvent donc apparaître. Toutefois, le modèle de grain donne la souplesse de pouvoir représenter un minéral (e.g., la calcite) par des grains de tailles différentes, on obtient ainsi des surfaces réactives différentes. Cette méthode facilite les simulations en présence de micro grains, qui se dissolvent plus vite au début des épisodes réactifs. Enfin, comme l’ont montré les simulations des expériences de Guichet *et al.* (2005), le développement de “wormholes” est une raison supplémentaire qui semble expliquer les grandes différences entre la surface réactive et la surface géométrique. En effet, la localisation de l’écoulement dans un “wormhole” induit, au niveau du “wormhole”, une forte diminution de la surface réactive, les intractions chimiques sont donc moins nombreuses, et les concentrations des différentes espèces sont moins élevées à la sortie de l’échantillon.

5.4.7.2 Evolution de la concentration

Les simulations sous CooRES montrent que, dans les conditions de nos expériences, le fluide s’équilibre rapidement avec la roche, après quelques millimètres de circulation (Figure 5.28). Après que le fluide initialement en place ait été complètement chassé de l’échantillon, la concentration en calcium à la sortie de l’échantillon ne varie plus au cours du temps (Figure 5.28). Pour un débit proche de celui des expériences, les fluides en sortie sont à équilibre avec la calcite, malgré une surface réactive plus faible que celle de nos échantillons.

Pour l’expérience avec l’échantillon W526, la composition du fluide était constante pendant la plus grande partie de l’expérience (Figure 5.7), comme pour les simulations. Cependant les concentrations mesurées dans l’expérience sont faibles pour une p_{CO_2} de 8 MPa. Avec une p_{CO_2} de 0,09 MPa, les résultats des simulations seraient proches de ceux de cette expérience. Cela confirme que l’autoclave étaient bien mal saturée en CO_2 .

Actuellement, ces simulations ne rendent pas compte des variations de concentration observées expérimentalement.

Les simulations montrent également que l’augmentation de la porosité est localisée, elle n’augmente que près de la zone d’injection du fluide dans l’échantillon, sur quelques millimètres seulement (Figure 5.30). Les observations par tomographie sur l’échantillon de calcaire des Estaillasses montrent également que l’augmentation de porosité est localisée près de l’entrée du fluide, mais le long de plusieurs “wormholes”, qui pénètrent plus loin dans l’échantillon (Figure 5.19). Des simulations prenant en compte l’hétérogénéité initiale de la roche pourraient sans doute forcer le système à développer des instabilités.

Pour une même durée d’injection, la variation de porosité dans le modèle est globalement plus importante que lors de l’expérience sur l’échantillon W526 de calcaire de Lavoux. Cette différence s’explique simplement par la plus grande concentration en calcium en sortie de l’échantillon, ainsi, pour une même durée, la quantité totale de matière emportée par le fluide dans le modèle est plus importante que pendant l’expérience.

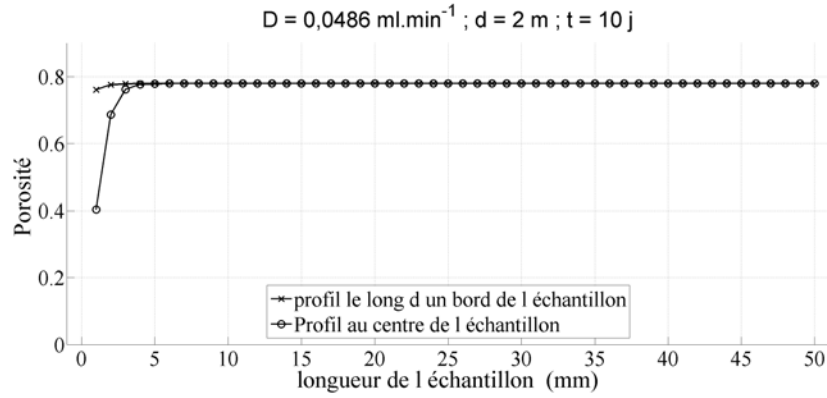


Figure 5.30: Profil de la porosité le long de l'échantillon au temps : $t = 10$ j ; $D = 0,00486 \text{ ml.l}^{-1}$, $d = 200 \text{ }\mu\text{m}$.

5.5 Synthèses des résultats sur la composition des fluides

Dans les expériences, les analyses de fluides en sortie de cellule triaxiale ont mis en évidence l'effet de la p_{CO_2} sur la composition du fluide. Avec l'augmentation de la p_{CO_2} , les concentrations de tous les éléments constitutifs des roches augmentent significativement (Figure 5.13), sauf la concentration du silicium, car la solubilité et la vitesse de dissolution du quartz sont beaucoup plus faibles que celles des carbonates, et peu influencées par la diminution du pH induite par la présence du CO_2 (Figure 5.15).

Comme l'indiquent les résultats des simulations et les observations sur l'échantillon de calcaire des Estailades, les dissolutions qui prennent place dans les échantillons induisent des variations hétérogènes de la porosité (Figures 5.19 & 5.30). Ces variations sont principalement localisées du côté de l'entrée du fluide du fait de la forte réactivité des carbonates en présence de fluide à faible pH. Pour l'expérience avec l'échantillon de grès, l'augmentation de la porosité est plus homogène. Cela s'explique principalement par la faible quantité de carbonate dans l'échantillon. Par ailleurs, les calculs d'écart à l'équilibre effectués avec EQ3NR montrent qu'un écart à l'équilibre important était maintenu tout au long de la percolation du fluide dans l'échantillon (Tableau 5.3). La dissolution était efficace sur toute la longueur de l'échantillon.

Pour toutes les expériences, lors de l'interruption de l'injection, les éléments présents dans le fluide lors de la reprise de l'injection étaient toujours plus concentrés. Cela indique que pendant ces périodes d'interruption de l'injection, le fluide a lentement atteint l'équilibre, avec $\Delta G \rightarrow 0$ (Tableau 5.3).

Les résultats des simulations sous CooRES ont mis en évidence des difficultés à reproduire les données expérimentales, tant sur la composition chimique du fluide en sortie de cellule triaxiale que sur l'évolution de la porosité dans l'échantillon (Figures 5.28 & 5.7). Dans le modèle, les réactions chimiques prennent place de manière homogène autour de l'arrivée du fluide, les variations de porosité sont régulières sur chaque section de la géométrie modèle (Figure 5.30). Etant donné la forte réactivité des carbonates vis-à-vis d'une eau saturée en CO_2 , la formation de "wormholes" est difficile à éviter, cependant, ce phénomène peut être reproduit dans CooRES en utilisant un maillage beaucoup plus fin, et en n'injectant pas le fluide de manière homogène.

Chapitre 6

Interprétation des résultats

Article soumis à Journal of Geophysical Research :

Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high p_{CO_2} fluids

6.1 Résumé et principaux résultats

Les expériences menées sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, les échantillons W526 et W520 de calcaire de Lavoux, et sur l'échantillon de grès font l'objet d'un article soumis à Journal of Geophysical Research dont le manuscrit constitue ce chapitre.

Cet article reprend une description rapide du protocole expérimental et des techniques utilisées au cours des expériences, comme décrit plus précisément dans le chapitre 3. Les résultats obtenus sur les quatre échantillons sont ensuite présentés succinctement, comme décrit dans les chapitres 4 et 5, afin d'être interprétés en termes de mécanismes de déformation. La partie '4.Discussion' de l'article analyse, dans un premier temps, les déformations instantanées mesurées lors de l'arrivée des fluides, puis, dans un second temps, les déformations à long terme, avec et sans écoulement de fluide.

Les principaux résultats de ces deux parties peuvent être résumés ainsi :

6.1.1 Déformations instantanées :

a. Les résultats obtenus avec les deux échantillons de calcaire de Lavoux indiquent que, pour cette roche, l'amplitude de la déformation instantanée ne dépend pas significativement de la pression partielle de CO_2 . En effet, pour ces deux expériences, où seule la composition du fluide était différente, les déformations mesurées suite à l'arrivée des fluides étaient les mêmes (Section 4.1.1 et Figure 3 de l'article).

b. La déformation instantanée mesurée sur l'échantillon de calcaire des Estailades était 30 fois plus faible que la déformation mesurée sur les échantillons de calcaire de Lavoux. Cette différence est principalement expliquée par la différence entre les contraintes effectives appliquées sur les échantillons. Une contrainte effective plus élevée induit une déformation instantanée plus importante (Section 4.1.2 et Figure 3 de l'article).

c. Les expériences sur l'échantillon W526 de calcaire de Lavoux et sur l'échantillon de grès ont été effectuées dans des conditions similaires : même contrainte effective, même fluide

injecté, même température. Cependant, la déformation de l'échantillon de grès est 40 fois plus faible que celle de l'échantillon de calcaire de Lavoux. Cette différence s'explique par la différence de minéralogie, et plus précisément de solubilité et de cinétique, entre la calcite et le quartz. La déformation augmente avec la solubilité des minéraux et la cinétique de réaction (Section 4.1.3 et Figure 3 de l'article).

6.1.2 Déformations à long terme :

a. Les vitesses de déformation en régime stationnaire sont proportionnelles aux contraintes effectives appliquées sur les échantillons. Quelque soit la composition et la vitesse d'écoulement des fluides, la déformation est toujours plus rapide avec une contrainte effective plus élevée (Section 4.2.1 et Figure 10a de l'article).

b. La vitesse de déformation augmente avec la solubilité des minéraux constitutifs des échantillons. Avec ou sans écoulement, les déformations sont toujours plus rapides avec les échantillons de calcaire qu'avec l'échantillon de grès (Section 4.2.2 et Figure 10b de l'article).

c. La déformation dépend de la structure de l'échantillon. Malgré une augmentation similaire de la porosité, la déformation globale de l'échantillon de grès est un ordre de grandeur plus faible que celle de l'échantillon de calcaire des Estailades. Cette différence s'explique par la faible réactivité des grains de quartz qui forment le squelette de l'échantillon (Section 4.2.3 de l'article).

d. La déformation des échantillons est toujours plus rapide lors de la circulation d'un fluide que sans écoulement (Figure 10c de l'article). L'injection continue d'un fluide maintient un plus grand écart à l'équilibre entre le fluide et la roche (Table 4 de l'article), ce qui favorise l'activité chimique et donc la déformation des échantillons (Section 4.2.4 de l'article).

e. Dans les échantillons de calcaire, la déformation est toujours plus rapide en présence du fluide à forte p_{CO_2} qu'en présence du fluide à faible p_{CO_2} (Figure 10d de l'article). Cette accélération de la vitesse de déformation s'explique par la forte influence de la p_{CO_2} du fluide sur la solubilité et la réactivité de la calcite (Section 4.2.5 de l'article).

6.1.3 Mécanismes de déformation

Les déformations à long terme ont plus particulièrement été considérées dans cet article. Plusieurs mécanismes de déformation peuvent être à l'origine de ces déformations observées pendant les différentes injections : 1. l'écrasement ou le glissement de grains, 2. la diminution des propriétés mécaniques de la roche au cours de l'expérience, 3. la croissance de fissures en régime sous critique par un mécanisme de corrosion sous contrainte, 4. un mécanisme de dissolution sous contrainte. Cependant, étant donné les conditions des expériences, ainsi que les résultats obtenus au cours d'études antérieures, certains mécanismes peuvent être écartés, ou leurs effets considérés comme négligeables.

1. L'écrasement de grains peut principalement se produire au début de la mise sous contrainte, quand le piston est appliqué sur l'échantillon. Il peut alors expliquer une partie de la déformation mesurée en l'absence de fluide, mais pas après le début des injections. Le glissement de grains peut, quant à lui, être activé par l'arrivée du fluide dans les échantillons. Cependant, des études antérieures, avec des fluides non réactifs, ont montré que ce mécanisme de déformation est peu important (Section 4.4.1 de l'article).

2. Au cours des expériences, la dissolution et le transport de matière hors des échantillons a induit une augmentation de la porosité. Cette augmentation de la porosité peut s'être faite au

dépend des propriétés mécaniques des roches, et ainsi avoir induit une déformation croissante sous un état de contrainte constant. Cette part de la déformation a été estimée, elle reste négligeable vis-à-vis de la déformation globale des échantillons (Section 4.4.2 de l'article). Pendant cette thèse, ce mécanisme de déformation a fait l'objet d'une étude particulière sous la forme d'une modélisation détaillée dans le chapitre 7. Cette modélisation a permis de quantifier précisément la part de la déformation induite par la diminution du module de Young de la roche, ainsi que de rendre compte de l'effet des "wormholes" sur la déformation et l'état de contrainte dans l'échantillon.

3. La présence de fluides réactifs dans un échantillon peut activer la dissolution au niveau de micro fissures initialement présents dans la roche, et ainsi favoriser leur croissance, c'est le mécanisme de corrosion sous contrainte. La propagation d'un grand nombre de fissures induit alors une compaction macroscopique de l'échantillon. Ce mécanisme de déformation est en général observé pour des contraintes effectives plus importantes que celle des expériences (Ches-ter *et al.* (2005)). Au cours d'expériences avec des contraintes effectives similaires, de Meer et Spiers (1999b) n'ont pas observé de fissures après la déformation, et ont donc écarté ce mécanisme de déformation (Section 4.4.3).

4. Finalement, les déformations semblent principalement induites par un effet conjoint de dissolution du squelette solide et d'une compaction par dissolution-cristallisation sous contrainte (Figure 6.1).

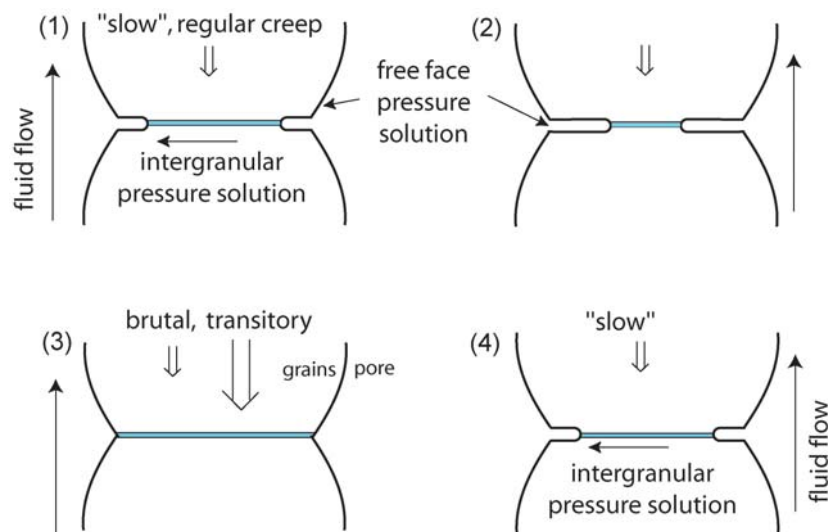


Figure 6.1: La déformation des échantillons est induite par deux mécanismes de déformation agissant simultanément : une déformation rapide, voire brutale, suite à la dissolution des surfaces libres des grains, et une déformation lente par dissolution-cristallisation au niveau des surfaces sous contrainte.

Ces mécanismes permettent d'expliquer les déformations mesurées, et sont cohérents avec les effets de la vitesse du fluide, de la contrainte, et de la composition des fluides et des roches. Au cours des expériences, l'importance relative de ces deux mécanismes a évolué en fonction des conditions expérimentales :

- Une dissolution à la surface libre des grains se développe tout particulièrement lorsque l'écart à l'équilibre est grand, notamment avec une vitesse de circulation rapide du fluide. Une telle dissolution sur des surfaces libres peut conduire à des déformations transitoires relativement rapides, par des effondrements en cascade. Ce phénomène est particulièrement bien illustré

par la déformation de l'échantillon de calcaire des Estailades pendant l'injection du fluide à forte p_{CO_2} (Figure 4 & 12 de l'article).

- La dissolution des surfaces de grains sous contrainte prend également place quand le fluide est loin de l'équilibre, mais devient dominante lorsqu'il est proche l'équilibre. Lorsque la vitesse du fluide est faible ou nulle, la dissolution sur les surfaces libres des grains n'est plus possible, et la déformation est seulement due à la dissolution intergranulaire. Cette déformation/compaction apparaît beaucoup plus lente et régulière que la précédente.

6.2 Observations au microscope électronique à balayage

6.2.1 Les échantillons

Après les expériences, l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades et l'échantillon de grès ont été préparés pour être observés au microscope électronique à balayage (MEB). Les observations au MEB permettent d'observer plus précisément la structure des roches, afin de pouvoir mettre en évidence des indicateurs de certains mécanismes de déformation.

La préparation des échantillons consiste à polir puis à métalliser les surfaces à observer, c'est-à-dire à les recouvrir d'une fine couche de carbone, afin de les rendre conductrices d'électricité.

Dans chaque échantillon, deux sections polies ont été réalisées : une section longitudinale et une section transversale (Figure 6.2). Elles ont été réalisées après imprégnation des échantillons par une résine epoxy.

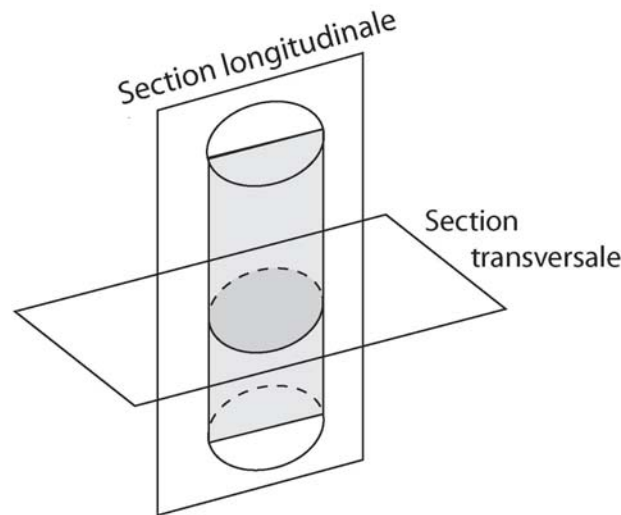


Figure 6.2: Sections longitudinale et transversale réalisées pour les observations au microscope électronique à balayage.

6.2.2 Les observations

Les observations ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage conventionnel JEOL 6400, à filament de tungstène et sous une énergie de 20 keV.

Les échantillons ont été observés par deux méthodes différentes : en électrons secondaires (SE), et en électrons rétrodiffusés (BSE). L'observation en électrons secondaires permet plus

particulièrement d'observer la topographie de l'échantillon, alors que l'observation en électrons rétrodiffusés est plus appropriée pour mettre en évidence les différences de composition chimique.

Les observations effectuées après les expériences permettent de connaître les mécanismes de déformation qui ont été actifs dans la formation et de la déformation de la roche, mais pas de déterminer ceux qui ont spécifiquement pris place au cours des expériences.

6.2.2.1 Calcaire des Estailades

Les observations sur le calcaire des Estailades mettent en évidence plusieurs mécanismes de déformation : principalement de la dissolution sous contrainte (Figure 6.3), mais également des fissures qui croissent en traversant les grains (Figure 6.4).

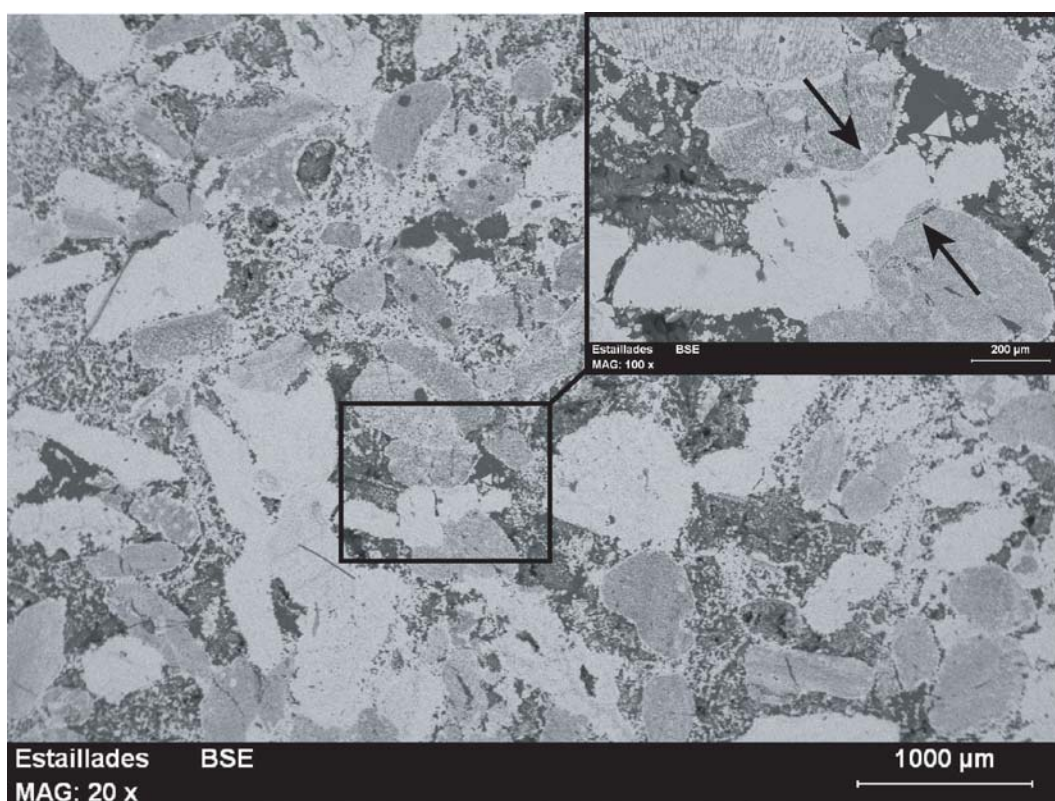


Figure 6.3: Traces de dissolution sous contrainte observées sur la coupe longitudinale du calcaire des Estailades.

Un ciment calcitique précipité est également fréquemment observable autour des grains ainsi que dans les pores (Figure 6.5). Entre les grains, la précipitation doit être antérieure à l'expérience et provenir de la diagénèse de la roche. Dans les pores, la précipitation peut avoir pris place à la fin de l'expérience, en l'absence d'écoulement, en présence du fluide à forte PCO_2 .

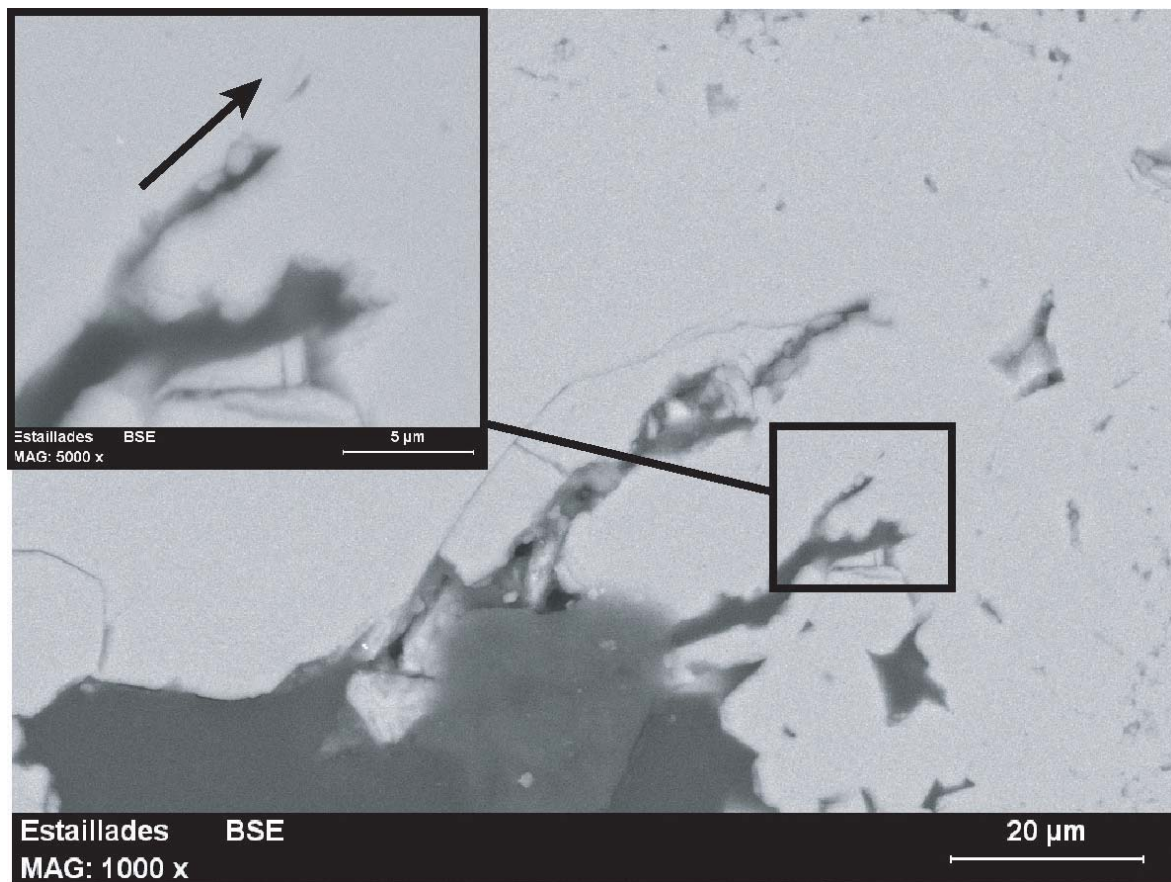


Figure 6.4: Fissures dans le calcaire des Estailades, coupe longitudinale.

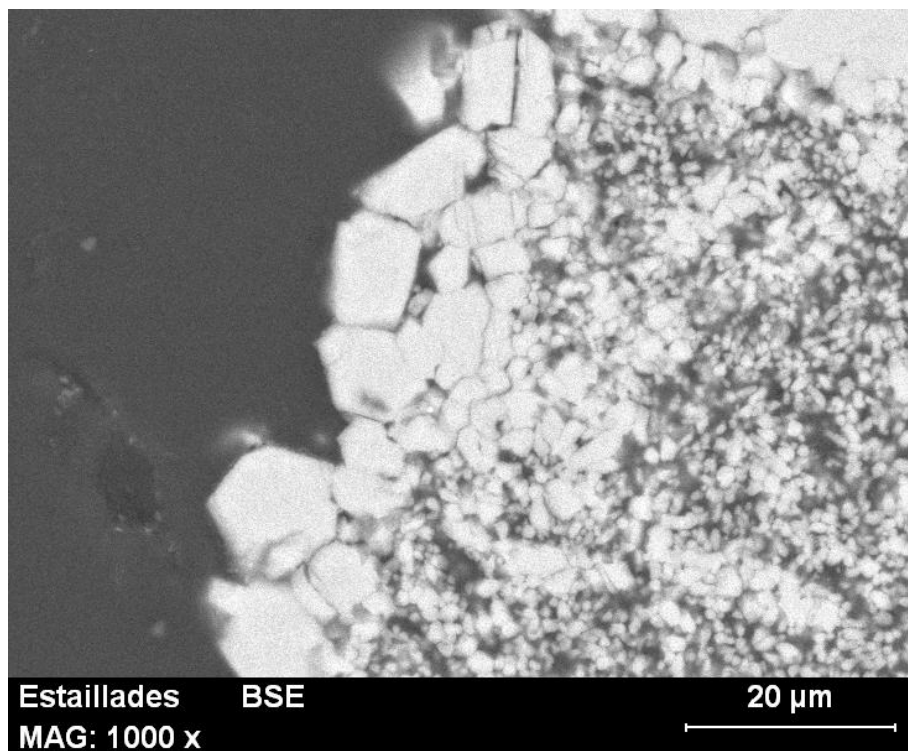


Figure 6.5: Cristaux de calcite précipités dans un pore du calcaire des Estailades, coupe longitudinale.

6.2.2.2 Grès à ciment carbonaté

La première remarque importante sur l'échantillon de grès est qu'il n'y a presque plus de ciment carbonaté (Figure 6.6). Les analyses effectuées par spectrométrie de rayons X au cours de l'observation n'ont révélé que difficilement quelques traces de carbonates. Les argiles sont, par contre, assez présents. Elles sont interprétées comme étant les résidus de la dissolution des ciments.

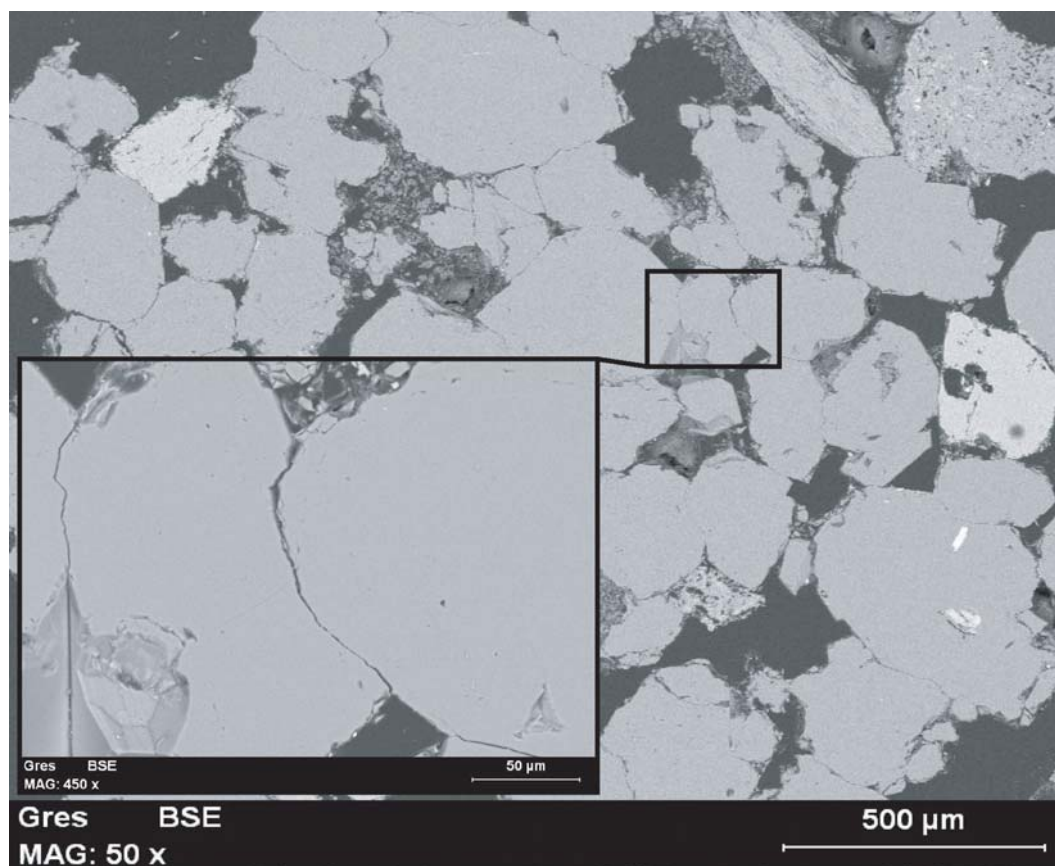


Figure 6.6: Sur cette coupe longitudinale de l'échantillon de grès peu de ciment carbonaté est observable.

De nombreuses traces de dissolution sous contrainte sont visibles.

L'image de la Figure 6.6 montre que le grès n'est plus composé que de grains de quartz (gris uniforme) et de grains de feldspath (gris clair ou gris foncé). Les grains de quartz présentent de nombreuses trace de dissolution sous contrainte comme le montre le zoom dans la Figure 6.6.

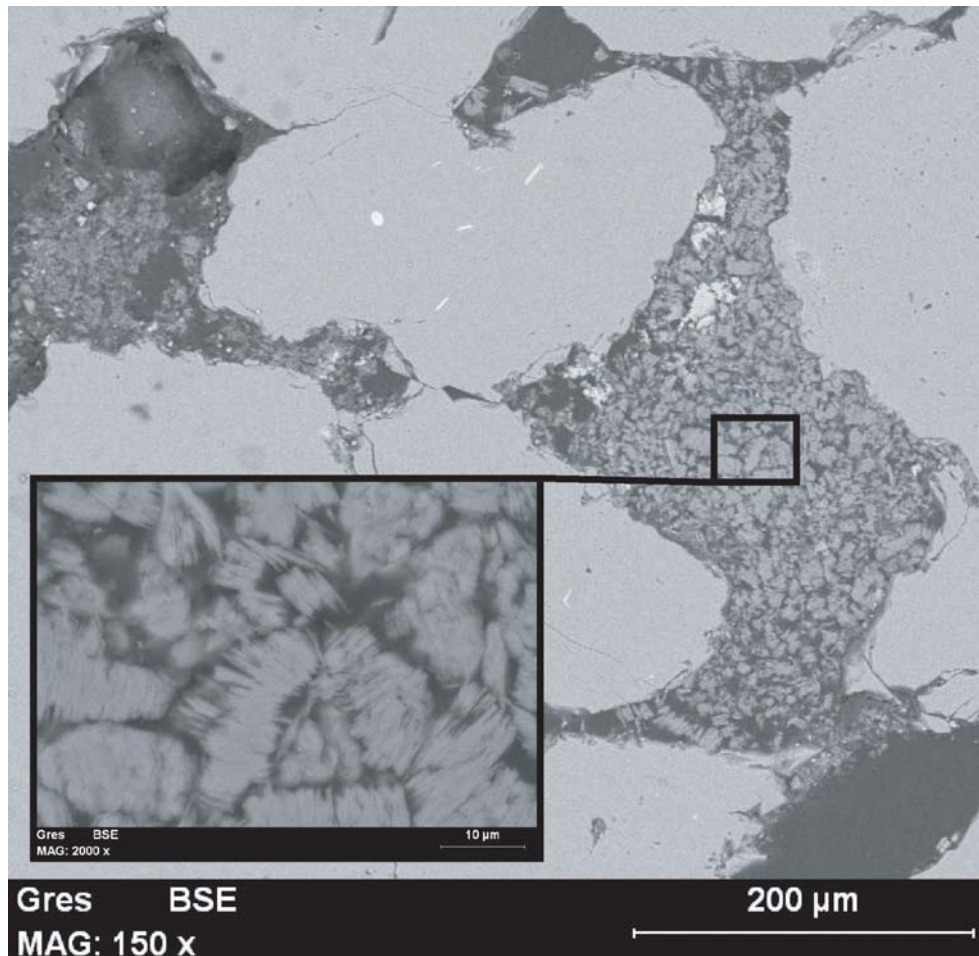


Figure 6.7: Certains argiles présents dans le grès peuvent être les résidus de la dissolution du ciment carbonaté, dont seules quelques traces sont encore présentes.

Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high p_{CO_2} fluids

Y. Le Guen, F. Renard, R. Hellmann, E. Brosse, M. Collombet, D. Tisserand, and J.-P. Gratier

Abstract. Geological repositories subject to the injection of large amounts of anthropogenic carbon dioxide will undergo chemical and mechanical instabilities for which there are currently little experimental data. This study reports on experiments where low and high p_{CO_2} (8 MPa) aqueous fluids were injected into natural rock samples. The experiments were performed in flow-through triaxial cells, where the vertical and confining stresses, temperature, pressure and composition of the fluid were separately controlled and monitored. The uniaxial vertical strains of two limestones and one sandstone were continuously measured during separate experiments for several months, with a strain rate resolution of 10^{-12} s^{-1} . Fluids exiting the triaxial cells were continuously collected and their compositions analysed. The high p_{CO_2} fluids induced an increase in strain rates of the limestones by up to a factor of 5, compared to the low p_{CO_2} fluids. Injection of high p_{CO_2} fluids into the sandstone resulted in deformation rates one order of magnitude smaller than the limestones. The creep accelerating effect of high p_{CO_2} fluids with respect to the limestones is mainly due to the acidification of the injected fluids, resulting in a significant increase in solubility and reaction kinetics of calcite. The much weaker response of the sandstone to high p_{CO_2} fluids is due to the much lower solubility and reactivity of quartz as a function of pH. In general, all samples showed a positive correlation between fluid flow rate and strain rate. X-ray tomography results revealed significant increases in porosity at the inlet portion of each core; the porosity increases were dependent on the original lithological structure and composition. The overall deformation of the samples is interpreted in terms of simultaneous dissolution reactions in pore spaces and intergranular pressure solution creep.

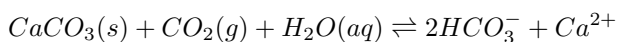
1 Introduction

The subsurface sequestration of CO_2 in geological repositories is frequently cited as a promising solution for reducing the amount of anthropogenically produced CO_2 released to the atmosphere. Some of the major issues involved in the long-term sequestration of CO_2 in such sites are discussed in an overview by Wawersik *et al.* (2001), for example. This overview considers that it is essential for models to be able to predict CO_2 -fluid and repository behavior over periods of several thousand years. Thus, in order to advance our knowledge of the processes involved in the geological sequestration of CO_2 , one of the most important challenges facing geoscientists is to understand and quantify all of the mechano-chemical processes, at both short and long time scales, that are relevant to CO_2 injection and storage in geological formations (Lackner, 2003).

Injection of CO_2 into a geological reservoir has the potential of creating a chemical and flow regime disturbance that will in turn affect fluid-rock interactions, causing the porosity, permeability, and mechanical stability of the porous rock matrix to change with time. There are different reasons for this, including acidification of pore fluids by the dissociation of carbonic acid. Under the effect of high partial pressures of CO_2 (P_{CO_2}), the kinetic rates of fluid-rock interactions are potentially increased. This is particularly important in limestones, or any permeable rock that contains carbonates, where a decrease in pH (with increasing P_{CO_2} in the fluid) leads to a large increase in carbonate solubility and dissolution kinetics (Plummer *et al.* Busenberg, 1982).

To describe water-rock- CO_2 interactions in limestone, the following general chemical reaction

(Stumm *et al.* Morgan, 1996) can be used:



In this equation, higher P_{CO_2} level drives calcite dissolution to the right and increases the concentration of dissolved calcium in the pore fluid. Thus, the porosity of the rock matrix is likely to evolve during water acidification. On one hand, the dissolution of the calcium carbonate should lead to an increase in porosity, but, in turn, the weakening of the rock limestone skeleton promotes mechanical and chemical compaction, and therefore a potential decrease in porosity. Several mechanisms can be involved in this overall process: (I) elastic strain due to a modification of the mechanical properties of the porous medium, (II) cataclastic strain, such as grain crushing, (III) compaction by subcritical crack growth (Atkinson, 1984; Lockner, 1993) or, (IV) compaction by pressure solution creep (Weyl, 1959; Spiers *et al.* Schutjens, 1990; Dewers *et al.* Hajash, 1995; Renard *et al.*, 2005; Hellmann *et al.*, 2002a). These four mechanisms, which specifically may affect shallow geological repositories ($< 3 \text{ km}$), are briefly discussed below.

(I) In an elastic regime, the rock deforms proportionally to the applied stress. For a given stress, Young's modulus and Poisson's ratio correspond to a unique finite strain. However, for a given stress, if the mechanical properties of the rock change with time, the compaction also varies. As carbonate rocks are particularly reactive in the presence of CO_2 -rich fluids, the local grain structure may change the overall Young's modulus, inducing greater strain for a given stress. However, the porous medium is not reorganized during compaction, in contrast with plastic deformation.

(II) When subjected to overall compressive load-

ing, a rock can respond by cataclastic behavior (Renner et Rummel, 1996; Wong *et al.*, 1997). Cataclastic deformation induces permanent strain, involving brittle strain at the grain scale by intragranular and transgranular cracking, frictional grain boundary sliding, and grain rotation (Sibson, 1986). Blocks or grains of various sizes can also slide past each other along a stable network of fractures. For a given stress state, this is associated with compaction or expansion, depending on the initial rock porosity (Baud *et al.*, 2000). In carbonate rocks, the rock shear strength decreases with increasing porosity and grain size (Renner et Rummel, 1996; Vajdova *et al.*, 2004).

(III) Subcritical crack nucleation and growth explain why a brittle material, loaded below its failure strength, undergoes a permanent, time-dependent deformation. This can be due to several competing mechanisms, some of which are dependent upon chemical environment. Stress corrosion is the most familiar, and is assumed to be the most efficient crack extension process at shallow crustal conditions (Atkinson, 1982). This mechanism involves the presence of a corrosive agent such as water (Atkinson, 1984; Lockner, 1993), which weakens strained bonds at crack tips, especially in silicates (Charles, 1958; Scholz, 1972). In calcite, as dissolution rates are very rapid, dissolution can also be an efficient mechanism for catalyzing subcritical crack growth. In this case, subcritical crack growth rate is controlled by reaction kinetics and supply rate of the corrosive agent to the crack tip (Martin et Durham, 1975).

(IV) Pressure solution creep (PSC) is a chemico-mechanical process based on the interaction between pore fluid and rock grains under the driving effect of a normal stress gradient (Weyl, 1959; Rutter, 1976). This process is particularly effective compared to other strain processes (cataclasis, plastic deformation) in the upper crust. It is dependent on the presence of pore fluids, and is favored by moderate deviatoric stresses and temperatures (up to greenschist facies) (Rutter, 1983; Tada et Siever, 1989); see also review in Evans et Kohlstedt (1995). It is driven by stress-enhanced dissolution along intergranular grain contacts, where the normal stress at grain-grain contacts (subject to lithostatic stress) exceeds that at grain pore surfaces (subject to hydrostatic stress). Since the normal stresses acting on a solid scale with the chemical potentials, the rate of dissolution and the solubility in the intergranular zone will be greater than in the pore fluid (Paterson, 1973). A concentration gradient is therefore created, and leads to diffusional mass transfer in a thin fluid film to the pore fluid. Once the dissolved material reaches the pore space (lower solubility zone), it either precipitates, or is transported by advective transport through the porous medium (Dewers et Ortoleva, 1990; Gundersen *et al.*, 2002). The slowest of the three serial steps: dissolution, diffusion and precipitation, controls the overall deformation rate of the rock matrix (Rutter, 1976; Raj et Chyung, 1981).

In the context of massive injection of CO₂ in aquifers, the PSC mechanism may play a major role,

particularly in carbonate rocks whose reactivity is very sensitive to the P_{CO₂} of the pore fluid. In the presence of high P_{CO₂} fluids, increased rates of dissolution (in both pore spaces and grain-grain contacts) may lead to significantly higher strain and compaction within an aquifer due to PSC. However, to the authors' knowledge, there are no data in the literature on the long-term impact of high P_{CO₂} fluids on the mechanical creep of consolidated rock samples. To address this problem, we investigated the creep weakening of limestone and sandstone core samples in the presence of percolating low and high P_{CO₂} fluids at conditions equivalent to a reservoir located at 800 m depth. Our experiments used specially designed triaxial cells that permitted measurement of remarkably small strain rates (10⁻¹² s⁻¹), over periods ranging from several months, up to two years.

As very low strain rates could be measured, stresses and temperature were set to reservoir conditions corresponding to moderate depths (< 1 km), in contrast to other PSC experiments conducted at much high temperatures (1200 K) and pressures (340 MPa), e.g., (Rutter, 1976; Cox et Patterson, 1991). Our approach permits us to directly apply our results to CO₂ sequestration in aquifers, and does not require extrapolation of data to environments at lower temperature and pressure conditions. The results obtained in the present study fill a gap in experimental data on long-term fluid-rock interactions, and can supplement large-scale data sets obtained from case studies where CO₂ has been massively injected into depleted oil reservoirs, such as in Weyburn, Canada (Moberg, 2001; Whittaker et Rostron, 2002; Preston *et al.*, 2005; Emberley *et al.*, 2005), or into saline aquifers, such as in Sleipner, Norway (Baklid *et al.*, 1996; Arts *et al.*, 2000; Gale *et al.*, 2001; Johnson et Nitao, 2002; Chadwick *et al.*, 2002).

Fluid assisted deformation processes have been extensively studied experimentally using both aggregates and consolidated rocks of various compositions in the presence of reactive fluids. The following studies are representative of this approach: quartz material (de Boer *et al.*, 1977; Gratier et Guiguet, 1986; Houseknecht, 1988; Cox et Patterson, 1991; Schutjens, 1991; Hajash et Bloom, 1991; Dewers et Hajash, 1995; Renard *et al.*, 1997; He *et al.*, 2003), quartzite (den Brok et Spiers, 1991; den Brok, 1996), halite rock (Hellmann *et al.*, 1998), sodium chloride or sodium chlorate aggregates (Spiers et Schutjens, 1990; den Brok *et al.*, 1999; Renard *et al.*, 2001; den Brok *et al.*, 2002; Zoubstov *et al.*, 2004), gypsum powders (de Meer et Spiers, 1995, 1997). In all of these studies it was determined that PSC was the deformation process that dominated.

2 Experimental methods and samples

2.1 Experimental set-up and rate-controlling parameters

The vertical uniaxial compaction of five core samples of porous rock (23 mm in diameter and 48 mm in height) was monitored in separate experiments for periods ranging from several months to two years, in specially designed triaxial cells under constant load conditions. The vertical (σ_1) and confining stresses ($\sigma_3 = \sigma_2$), fluid pressure (P_f), temperature, P_{CO_2} , and fluid flow rate were independently controlled and measured (Figure 1). Throughout this study we refer to a quantity called the effective stress which we define as the mean stress minus the fluid pressure:

$$\sigma_e = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} - P_f \quad (1)$$

Note that this quantity has also been termed ‘effective pressure’ by other authors (e.g., Raj (1982)).

The vertical stress (σ_1) was imposed by a piston directly in contact with the sample. The horizontal confining stress (σ_3) was applied via an inert gas acting over a latex sleeve enclosing the sample. This latex sleeve had a dual role: first, it transmitted the confining pressure to the sample; and second, it provided an impermeable membrane to prevent fluids from escaping. A cylindrical furnace with three heating zones ensured homogeneous heating of the sample over its entire length.

Fluids were injected by using a high pressure liquid chromatography pumps (Knauer K-1001 HPLC) located at the inlet of the triaxial cell. The fluid pressure in the entire system was controlled by a back-pressure regulator located at the outlet of the triaxial cell (Figure 1). Fluid flow was from bottom to top through the sample. A perforated plate ensured an even spatial distribution of fluid at the interface between the plate and the bottom of the core. For each sample, the fluid flux remained constant, and was set at $0.005 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ($8.3 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); this being equivalent to a Darcy velocity of $\sim 1 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, depending on the initial sample porosity (see Table 2 for details). Such low fluid fluxes are close to flow rates in natural aquifers (De Marsily, 1986). Two different fluids were injected through the samples: moderately saline solutions ($[\text{NaCl}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), or just pure, de-ionized H_2O . The fluid P_{CO_2} was set either equal to the atmospheric value ($10^{-4.5} \text{ MPa}$) or 8 MPa (see exact values in Table 1). These fluids are henceforth referred to as ‘low’ and ‘high’ P_{CO_2} fluids, respectively.

High P_{CO_2} fluids were prepared in a separate 1000 ml autoclave maintained at a constant temperature (40 or 80 °C) using the following protocol. The autoclave was first filled with carbon dioxide ice and sealed. Solution was then injected until the autoclave pressure was 8 MPa. At these conditions, a supercritical CO_2 phase at 8 MPa, coexisted with the aqueous

solution (lower density CO_2 located above the aqueous fluid in autoclave). Note that the critical point of pure CO_2 is $T = 31 \text{ °C}$ and $P = 7.35 \text{ MPa}$ (Spycher *et al.*, 2003).

Rapid exchange kinetics of CO_2 over the interface (Carroll et Knauss, 2005), injection of solution at the top of the autoclave, and an impeller ensured an homogeneous and well-mixed solution at high P_{CO_2} (8 MPa). A tube extending almost to the bottom of the autoclave ensured that only high P_{CO_2} fluid phase was injected into the triaxial cell. After the initial preparation of the high P_{CO_2} solution, new aqueous solution was continuously pumped into the autoclave, which in turn forced the existing high P_{CO_2} fluid into the rock core within the triaxial cell. The system pressure was always fixed at 8 MPa, set by the back pressure regulator. New fluid injected into the autoclave had ample time to equilibrate with the supercritical CO_2 phase, given that the residence time of more than one week greatly exceeded the kinetics of CO_2 exchange (Carroll et Knauss, 2005). In addition, the new solution injected per day represented less than 0.5% of the fluid volume in the autoclave. The composition of the H_2O - CO_2 solution inside the autoclave remained constant. To avoid any modification of the fluid composition between the autoclave and the triaxial cell, the tube linking them was heated to the same temperature as the autoclave and the triaxial cell using heating tape.

The vertical uniaxial strain of the samples was measured with high resolution digital linear encoders (LE/12/S IP50, Solartron) at a constant time-step of 20 minutes. Two displacement sensors were installed on each triaxial cell, the first one measured the sample strain, and the second one acted as a reference, thereby ensuring that drift in the displacement sensor measurements was less than 3% of the measured strain (for the sandstone sample, as strain was exceeding small, this represented about 6%) (Figure 1). The sensitivity of the displacement sensors was $0.05 \text{ }\mu\text{m}$, and their stability over a week was less than $1 \text{ }\mu\text{m}$. This ensured a remarkably lower detection limit of 10^{-12} s^{-1} for the strain rate. Measurement of the lateral strain was not possible in the experimental setup used.

For the samples deformed towards the end of our experimental program (Lavoux W526, W520 and the sandstone), three pressure transmitters (Series 33X, Keller) were fitted to each triaxial cell. They provided a even more accurate measurement of the vertical uniaxial stress, the confining stress, and the fluid pressure. As was the case before, displacement measurements were recorded automatically every 20 minutes. The accuracy of the transmitters was 0.002% of the measured pressure. Because of these pressure transmitters, small variations in stresses and fluid pressure related to thermal variations in the lab could be detected.

2.2 Rock samples

To investigate the influence of mineralogy on deformation behavior, three different rock core samples were used: two limestones with different grain sizes (Estailades and Lavoux), and one arkosic sandstone (Villefranche-sur-Cher). The initial porosities and permeabilities were measured by standard techniques, as well as the chemical composition using an X-ray fluorescence technique (Table 1).

1. The Estailades sample is a Cretaceous bioclastic limestone, extracted from the Estailades quarry (SE France). Optical observations of thin sections revealed it to be composed of mm-sized algae grains (≈ 0.7 -1 mm) cemented by a microsparite (Figure 2a). The overall composition is 99% calcite, the porosity equals 30.6%, and the permeability is 270 mD (Table 1).
2. The second sample was a Dogger limestone from the Lavoux quarry (central France). It is a peloidal and bioclastic limestone (Figure 2b), with 100-200 μm -sized grains (Honeyborne, 1982; Ioannou *et al.*, 2004). Its porosity is approximately 23%, and the permeability is 12 mD. Two different core samples were used: W526 and W520 (Table 1).
3. The last sample was a Triassic arkosic sandstone, extracted from a borehole in Villefranche-sur-Cher (central France). This sandstone is an assemblage of quartz ($\approx 73\%$ mass) and feldspar ($\approx 15\%$ mass) millimetric grains cemented with dolomite (Figure 2c). The porosity and permeability are 15.8% and 461 mD, respectively (Table 1).

2.3 Experimental conditions

Once the stresses and temperatures were set to the desired values, the sample was allowed to equilibrate for several weeks in order to measure strain rate under dry conditions. This procedure was necessary to ensure that samples were in elastic and plastic equilibrium with the stresses before fluid injection. As no significant strains were measured at this stage, dry strain periods served as a reference for comparison with deformation periods in the presence of fluids. Dry deformation was followed by the injection of fluids at fixed P_{CO_2} values for periods of up to several months. The experimental parameters (σ_1 , σ_3 , p_f , T , P_{CO_2} , fluid flow rate) are summarized for all samples in Table 2.

2.3.1 Estailades limestone

After a period of several months under stress at dry conditions, two different fluids were successively injected through the sample. First, low P_{CO_2} water, at ambient temperature (25 °C) was injected for 40 days. This was followed by an injection of high P_{CO_2} water (7.8 MPa) at 80 °C for 6 months. During injection of water at low P_{CO_2} , σ_1 and σ_3 equaled 8.9

and 7.3 MPa, respectively. As a result of heating the triaxial cell and the autoclave between the two injection episodes (from 25 °C to 80 °C), σ_1 and σ_3 increased to 10 MPa and 8.5 MPa, respectively, during injection of water at high P_{CO_2} . Toward the end of the experiment, the injection was stopped and the core was allowed to deform under a no-flow regime for several weeks.

2.3.2 Lavoux limestone (W526)

After a period of 25 days under stress with no fluid percolation, a high P_{CO_2} saline solution was injected through the Lavoux W526 core sample. The fluid P_{CO_2} was equal to 7.9 MPa, the temperature remained constant at 40 °C during the entire experiment, and σ_1 and σ_3 were respectively equal to 16.3 and 12 MPa (Table 2). The experiment on the Lavoux W526 core sample lasted 70 days. The experiment were abruptly ended due to a malfunction, causing a sudden drop in the confining stress and leading to sample collapse.

2.3.3 Lavoux limestone (W520)

After a period of 35 days at stress without fluid, this second Lavoux sample was subjected to two episodes of percolation of a low P_{CO_2} saline fluid for more than 135 days. The fluid P_{CO_2} ($10^{-4.5}$ MPa), the temperature (40 °C), σ_1 (16.3 MPa) and σ_3 (11.6 MPa) remained constant during the entire experiment (Table 2). Because of a problem with a particular latex sleeve, the high P_{CO_2} fluid could not be injected through this core sample.

2.3.4 Arkosic sandstone

After a three-week period at stress conditions without fluid, a high P_{CO_2} saline solution was injected into this sample, with $P_{\text{CO}_2} = 8.3$ MPa (Table 2). This injection lasted 70 days, and was then stopped. The sample subsequently deformed in a no-flow regime for 50 days. During most of the experiment σ_1 and σ_3 were equal to 16 MPa and 10.2 MPa, respectively. At the end of the experiment, σ_1 , σ_3 and p_f were reduced and then increased; this simulated a 100 m uplift followed by burial. The temperature was set to 40 °C for the entire experiment.

2.4 Uniaxial strain and strain rate measurements

The mechanical results presented below are given in terms of strain, ϵ , and strain rate, $\dot{\epsilon}$. The strain was calculated from the uniaxial vertical displacement measured directly on the samples:

$$\epsilon = |l - l_0| / l_0 \quad (2)$$

where l_0 is the initial sample height, and l , the sample height during the experiment (see inset in Figure 1). In practice, the displacement sensor directly

measured the shortening ($[l - l_0] < 0$) of the core sample. For all samples the overall shortening after several months was less than 0.1%. The vertical uniaxial creep rates (units s^{-1}) were calculated over periods during which all the experimental parameters (stresses, fluid pressure, fluid flow rate, P_{CO_2} , and temperature) were constant for more than one week:

$$\dot{\epsilon} = \frac{|l - l_0|}{l_0 \cdot \Delta t} \quad (3)$$

The strain rates reported in the study are ‘steady-state’ rates; the criterion for steady state was a change in rate less than $5 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ during at least one week.

2.5 Chemical analyses

During the deformation of each sample, fluids were continuously collected at the triaxial cell outlet, and subsequently analysed by ICP-AES analysis (inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy, Perkin Elmer Optima 3300 DV). Fluids were sampled at ambient conditions and acidified with ultra-pure HNO_3 to mitigate against precipitation of secondary phases. In order to collect enough fluid for ICP analysis, the concentration values for each fluid sample corresponded to about 2 days of percolation through the core.

For the Estailades limestone and the Lavoux cores, only calcium and magnesium (dissolution of calcite and dolomite) were used to evaluate how much the rock (grains and cement) was dissolved and removed. For the sandstone core sample, two different calculations were performed. The first aimed to evaluate the total amount of dissolved and transported material, so we considered calcium, magnesium and silicon, assumed to be derived from calcite, dolomite and quartz respectively. The second calculation aimed to evaluate only the dissolution of the quartz grains and not the cement, so we only considered silicon. The calculations did not include feldspar because the aluminum concentrations were at the limit of detection.

2.6 Theoretical calculations

2.6.1 Injected fluids composition

In order to evaluate the chemical compositions of the injected fluids, thermodynamic calculations were performed using the geochemical speciation codes CHESS (van der Lee, 1993) and EQ3NR (Wolery, 1992). Both codes use the thermodynamic database SUPCRT92 (Jonhson *et al.*, 1992). Calculations using EQ3NR were based on the LLNL ‘composite’ (com) data base (Wolery, 1992).

The fugacity of the CO_2 (f_{CO_2}) in the aqueous solution was determined by the fugacity coefficient of pure CO_2 from correlation diagrams given in Spycher *et al.* (2003). Fugacity coefficients at P_{CO_2} equals 8 MPa ranged from ≈ 0.75 to 0.90, depending on the temperature. Modeling the injected solution

was based on the following input parameters: composition of the solution (salinity), f_{CO_2} , $[\text{H}^+]$ (pH), and temperature. Activity coefficient for aqueous species were calculated (EQ3NR) using the B-dot equation. Based on the theoretical calculations, input pH ranged from 3.1 to 3.2 for the high P_{CO_2} solutions, which represents a significant decrease in pH from 5.7, representing pure water or saline solution in equilibrium with atmospheric CO_2 .

2.6.2 Degree of chemical non-equilibrium

For each experimental run, the degree of chemical non-equilibrium for various mineral phases, based on the Gibbs free energy of reaction, ΔG , was calculated, using in situ triaxial temperature, measured chemical compositions at 25 °C, $f_{\text{CO}_2} \approx 5.6 \text{ MPa}$, and input pH (which was allowed to vary). The in situ pH at the triaxial output was calculated to vary between 4 and 5, reflecting consumption of $[\text{H}^+]$ during dissolution. We assumed that acidification after sampling prevented the precipitation of secondary phases which could have altered the solution composition. Free energy calculations were made for the different cores, at flow and no-flow conditions. Free energy results for flow were based on steady-state concentrations measured at the end of a run (or before a change to no-flow); ΔG values at no-flow conditions were based on the first fluid sample recovered after injection of fluids was restarted.

2.7 Tomography measurements

X-ray computed tomography (CT) was performed on the different cores to investigate changes in the spatial evolution of porosity due to deformation and dissolution by PSC. The X-ray CT method is based on the measure of X-ray-attenuation by the sample, and computer 3D reconstruction of the density (see e.g., Hounsfield (1973) and Herman (1980)). The attenuation of X-rays depends on the thickness of the sample, the mineralogy, and on the spatial variation of rock matrix density. The main advantage of this method is that it is non-destructive. Measurements, carried out on a medical scanner located at the Institut Français du Pétrole (IFP), involved generation of one radial slice every 1 mm along the core axes, at a pixel size resolution of 0.09 mm. CT images display attenuation represented by gray scale variations, and average porosities over each slice can then be estimated based on standard calibration techniques. CT images can also be represented by a single attenuation, corresponding to a fixed radiological density, and therefore corresponding to a fixed porosity value.

3 Evidence of increased strain in the presence of CO₂

3.1 Instantaneous creep strain during the initial injection of a fluid in dry samples

All of the experiments started with samples in a dry ‘as is’ state (no additional drying procedures used). In the absence of fluid, none of the core samples showed sufficient steady-state strain to be measured accurately ($\dot{\epsilon} < 1.1 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$). Immediately after the initial fluid injections, all of the cores showed an instantaneous strain response, followed by strain rates that steadily decreased with time. Very similar results have been reported by Hellmann *et al.* (2002a) during flow-through experiments on natural chalk samples, as well as by others with aggregates of different mineralogies (de Meer et Spiers, 1999; He *et al.*, 2003; Zhang et Spiers, 2005; Chester *et al.*, 2005).

In the present study, as all the parameters were held constant during the initial fluid injection, these instantaneous strains represented a direct chemical effect of the fluid. The chemical nature of the fluid plays a key role. The effect of non-polar fluids on this phase of initial creep has been previously investigated; e.g., Spiers et Brezesowsky (1993) and Zhang et Spiers (2005) showed no instantaneous strain of calcite and NaCl in the presence of decane and kerosene, respectively (non-solvent, non-polar fluids).

This phenomenon was observed for all samples, regardless of rock mineralogy and the fluid P_{CO₂}. All the initial strain curves are superposed in Figure 3, with all curves having the same origin in time ($t = 0 \equiv$ start of injection). All of the strain curves showed the same trend: a high strain and strain rates concomitant with the start of injection over the first few days. For all of the cores the elevated strain periods induced by initial fluid injection lasted less than ten days.

Examining the present results in detail, the influence of fluid P_{CO₂} does not seem to be crucial. The two Lavoux cores compacted the same magnitude and at the same rates, despite the large difference in fluid P_{CO₂} values. On the other hand, the mineralogy appears to play an important role, as can be evidenced by similar strain behavior for the sandstone and the Estailades limestone, despite the fact that the effective stress acting on the Estailades sample was 1.9 MPa vs. 3.8 MPa for the sandstone. The effective stress appears to be the most important factor in determining strain. In Figure 3, the recorded strains of the three limestone samples correlates with the effective stresses.

3.2 Steady-state creep and transient strain events

Average steady-state strain rates were estimated when all experimental control parameters were maintained constant, and $\dot{\epsilon}$ remained constant over time

periods of at least one week. An exception to this concerned the evaluation of average strain rates for the Estailades limestone during injection of high P_{CO₂} fluid- this is discussed in detail further on.

3.2.1 Estailades limestone

Average vertical uniaxial creep rates were calculated during four successive periods of deformation: dry; water-low P_{CO₂}-flow; water-high P_{CO₂}-flow; water-high P_{CO₂}-no flow. Figure 4 shows the strain history for all four periods; during each period shown the experimental parameters remained constant. Average strain rates are indicated directly in Figure 4.

During the initial phase of deformation under dry conditions, no significant strain was measured (Figure 4, magenta curve), and the average strain rate was at the detection limit ($\approx 10^{-12} \text{ s}^{-1}$). After injection of the low P_{CO₂} fluid started, the strain rate immediately increased, resulting in an average strain rate of $\dot{\epsilon} = 1.9 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ (Figure 4, green curve and Table 3). The strain and strain rate significantly increased with injection of the high P_{CO₂} water, as show in Figure 4 (blue and black curves). The average strain rate was $\dot{\epsilon} = 3.3 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, which is approximately one order of magnitude higher than the low P_{CO₂} average strain rate. A detailed examination of the deformation behavior for the period 344 to 370 days (Figure 4, blue curve) reveals a staircase pattern characterized by a series of steady-state strain rates (flat, plateau like periods) alternating with abrupt increases in the strain rate. The strain rate plateaus typically have $\dot{\epsilon}$ values ranging from ≈ 1.0 to $1.5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, whereas the abrupt transient events have strain rates on the order of $\approx 5 \times 10^{-10}$ to $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$.

Further on in time, but with no changes in experimental parameters, the interaction between the injected high P_{CO₂} water and the Estailades sample led to much greater strain and an order of magnitude higher average strain rate, $\dot{\epsilon} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ (Figure 4, black curve). During this time period the ‘staircase’ deformation behavior was even more extreme. Plateau regions typically had strain rates ranging from 0 to $\approx 1 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$. Most of these plateau rates were of the same magnitude as those earlier in time at high P_{CO₂} (Figure 4, blue curve), but an order of magnitude greater than the average strain rate at low P_{CO₂} conditions ($\dot{\epsilon} = 1.9 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$). One very large transient strain event occurred at 450 to 454 days; the change in strain was $\Delta\epsilon = 3.5 \times 10^{-3}$ and the strain rate was $\dot{\epsilon} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. This strain far exceeded all other events, such that its contribution to global strain was approximately 74%.

The exact reason for the alternation between moderate steady-state rates of deformation and the sudden transient strain events (Figure 4, blue and black curves), is not known. However, it is likely that these transient events are due to some kind of sudden internal collapse within the matrix of the core, induced by the aggressive, high P_{CO₂} water. It is interesting to note that over the period 345 to 459 days,

several strain vs. time segments had a positive slope, i.e., negative strain rate. This type of strain dilation may be a response to the sudden transient collapse events that preceded them.

The aforementioned ‘staircase’ deformation behavior was only noted at conditions of high P_{CO_2} fluid injection, for the Estailades limestone and the sandstone (discussed later), and possibly also the Lavoux W526 limestone. These sudden, transient high strain rate events occurred for periods ranging from several hours to several days, and strain rates varied by several orders of magnitude. These characteristics would seem to indicate that these strain events were caused by high dissolution rates producing some kind of mechanical collapse of the rock matrix, and not due to stick-slip behavior of the Viton piston o-rings with the internal triaxial cell wall (Figure 1).

The last period, starting at 475 days, was based on deformation in the presence of high P_{CO_2} water, but with no flow. The average strain rate was $3.0 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ (Figure 4, red curve), which represented a decrease by a factor of 10 compared to many of the plateau strain rates measured during injection of the high P_{CO_2} water.

3.2.2 Lavoux limestone (W526)

The experiment started under dry conditions (Figure 5). An uniaxial creep rate close to 0 s^{-1} was initially measured during this period. Injection of high P_{CO_2} saline solution started on day 95 (Figure 5). Injection was interrupted over two time periods: 113 to 128 and 140 to 173 days. The measured average strain rate for the period 120 to 175 days was $1.0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (note that this average $\dot{\epsilon}$ included a 12-day flow period, but this did not apparently have an important effect on the overall $\dot{\epsilon}$, Figure 5 and Table 3).

From day 173 to the end of the experiment, high P_{CO_2} saline solution was once again injected at the same rate as earlier. Curiously, the rate of deformation did not immediately increase as expected. Instead, a sharp increase in strain rate occurred at 210 days, about 40 days after injection was restarted. The average strain rate measured from 173 to 210 days was $8.8 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, whereas at time greater 210 days the strain rate increased to $4.5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (Figure 5 and Table 3). This Lavoux sample did not display the deformation behavior evidenced for the Estailades limestone, with the possible exception at the very end of the experiment. Here, there was evidence for long-term steady-state strain rate behavior that was suddenly replaced by a sharp increase in the deformation rate ($\dot{\epsilon} = 2.1 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$), followed by a plateau with 0 strain rate over the last three days of experiment.

3.2.3 Lavoux limestone (W520)

Stabilization under stress and in the absence of fluid (strain at detection limit of sensors) was carried out over the first 42 days (Figure 6). This was followed by the injection of low P_{CO_2} saline solution, causing

an immediate deformation of the sample. The initial strain rate was $1.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ over the time period of 49 to 54 days. The strain rate decreased steadily with time, evolving to $5.6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ over the period 92-1278 days. At 125 days, the injection was stopped, but the strain rate remained nearly unchanged. The strain plateau between days 168 and 180 is an artifact due to the lack of data. After a time lag of 75 days, the deformation behavior showed an unmistakable and long-term decrease in the steady-state strain rate ($\dot{\epsilon} = 8.1 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$). Injection of the same saline solution occurred at 228 days, this causing an immediate increase in the average steady-state strain rate ($2.6 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, Figure 6 and Table 3).

3.2.4 Arkosic sandstone

Figure 7 shows the strain history of the arkose sandstone sample. Measured strains at dry conditions were close to the resolution of the displacement sensors. The sample remained in a stressed state with no fluid until day 59, at which point injection of the high P_{CO_2} saline solution started; injection continued until day 133. During this period no significant compaction was measured, except rapid strain related to the initial injection over the first few days. Over the period 133-222 days, solution injection was stopped. Two sudden transient strain events occurred at days 161 and 162 (average $\dot{\epsilon} = 2.7 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$), with overall behavior very similar to that measured for the Estailades limestone. Moreover, the magnitude of two strains was equivalent to the smallest strain events for the Estailades limestone. During the no-flow period the strain rate was below 10^{-12} s^{-1} , excluding the two transient strain events just discussed. In order to simulate an uplift/burial event, the vertical and confining stresses were decreased by 2.1 and 1.1 MPa, respectively, on day 187, and then subsequently increased by 2.1 and 2.5 MPa on day 215. Core elastic dilation and compaction were measured as a consequence for the two stress changes. After day 222, an injection period using the same fluid and lasting for 33 days was started. During the first 12 days fluids were injected at a rate 10 times greater than the initial flow rate, and for the remaining period the flow rate was twice the initial rate. During these periods, the strain rate was constant but not measurable. The higher compaction rate at the end of the experiment was due to a decrease in the confining stress.

3.3 Effect of P_{CO_2} on fluid chemistry

The pH of the high P_{CO_2} solutions was significantly lower than the low P_{CO_2} solutions (3.1 vs. 5.7), and this of course had a major influence on the interactions of the solutions with the samples, and particular with respect to the limestones. Considering only the effect of pH decrease on calcite dissolution kinetics, Busenberg et Plummer (1986) showed that the rate of dissolution increases by almost 1.5 orders of magnitude when pH is decreased to 3.1. Calcite solubility is also 80 times greater at $P_{CO_2} = 8.0 \text{ MPa}$ than at

atmospheric P_{CO_2} (calculations made with CHESS (van der Lee, 1993)). In the present study, the chemical composition of the fluids measured at the triaxial cell outlet changed significantly as a function of P_{CO_2} . Results of the chemical analyses are presented in Figure 8.

3.3.1 Estailades limestone

Figure 8a shows the smooth evolution of the concentrations of several species in the presence low P_{CO_2} water at 25 °C over the time period 180-220 days. Injection of high P_{CO_2} had the effect of increasing the concentrations of most elements (except Si). The overall increase in elemental concentrations is due to both a decrease in pH and an increase in temperature; both of these factors increase the dissolution kinetics of all the mineral phases constituting the sample. Calcium and magnesium concentrations increased by 1.5 to 2 orders of magnitude, respectively. The higher variability in the chemical composition trends is due to irregular flow at 80 °C.

3.3.2 Lavoux limestone (W520)

Figure 8b shows that the concentrations underwent smooth monotonic decrease before becoming relatively constant after about 60 days of sampling. Following the 90-day period of no flow, the re-initiation of injection expelled the stationary pore fluids, resulting in pronounced concentration spikes of all elements, except Na which displayed conservative behavior (present in input solution). The concentrations of Ca and Mg evolved to final, stable concentrations that were slightly lower than those just prior to when injection was stopped.

3.3.3 Lavoux limestone (W526)

Compared to the injection of the low P_{CO_2} fluid through the W520 Lavoux limestone, the injection of the higher P_{CO_2} saline solution into the Lavoux W526 core, at same temperature, induced increases (up to 1 order of magnitude) in the concentrations of all elements (Figure 8c). Overall, the concentrations showed relatively smooth, monotonic decreases with time.

3.3.4 Arkosic sandstone

During the first period of high P_{CO_2} saline fluid injection, the injection rate was the same as during the other experiments ($0.005 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). All concentrations (except Mg) decreased monotonically with time (Figure 8d) up until the injection was stopped. Re-initiation of injection resulted in the expulsion of stagnant fluid in the core, resulting in highly elevated, but transient, concentrations. The second injection period was characterized by two flow rate regimes, the first 10x higher and the second 2x higher than the initial injection rate. In general, the steady-state concentrations decreased as a function of the flow rate

increase ($1x \rightarrow 10x$), and then increased in a step-like manner with the subsequent decrease in injection rate ($10x \rightarrow 2x$). During the initial flow period and then the 10x flow period, the absolute Ca concentrations may be artificially too low, due to a filtration step before acidification, which may explain the divergence of the Ca and Mg concentrations. The overall higher concentrations of Ca and Mg vs. Si reflects the greater reactivity of the dolomite and calcite cement compared to the quartz grains.

3.4 Porosity variations based on X-ray tomography and chemistry

3.4.1 Estailades limestone

After slightly more than 600 days of deformation in the presence of both low and high P_{CO_2} water, there is indirect evidence that the inlet and outlet regions of the core became more porous, by up to a few percent. Unfortunately, no X-ray computerized tomography (CT) images were taken of the core before deformation (Figure 9). However, 2 undeformed cores of Estailades limestone were analysed. Taken together, the results show the extreme heterogeneity in the undeformed state. Nonetheless, the deformed sample displays higher porosity both at the inlet and outlet regions compared to all of the undeformed samples (Figure 9a). Figure 9b & c show CT images of two different samples, the first undeformed, the second deformed (note that former and the latter cores are not the same). The CT image of the core in Figure 9b (whose porosity profile EstG-02 is shown in Figure 9a) was chosen for comparison based on its global porosity being very similar to the central porosity of the deformed core shown in Figure 9a. Both CT images represent the X-ray density at an attenuation of 1600. As was the case for the porosity profiles (Figure 9a), a direct quantitative comparison is not possible between the CT images in Figures 9b & c. However, Figure 9c does show increased porosity in the inlet and outlet regions, which is compatible with porosity profiles after deformation in Figure 9a. Over the first third of the core sample the porosity increase is not uniformly distributed, but rather localized along preferential paths. These paths appear to be larger close to the inlet and get thinner downstream along the core axis. Three radial CT density slices are also presented in Figure 9c. The dark areas are low density, porous regions that represent preferential dissolution and fluid flow paths. Their positions within the core are shown directly in Figure 9c.

Using mass relationships and the total amount of Ca and Mg measured in the aqueous samples, the total volume of material (calcite and dolomite) dissolved and transported out of the core was $\approx 469 \text{ mm}^3$, which corresponds to a 1.9% overall increase in porosity. This is compatible with the porosity increases in the profile shown in Figure 9a.

3.4.2 Lavoux limestones

Figures 9d & e show CT images (attenuation 1965) before and after deformation. Even though the W520 sample suffered shear failure at the end at the experiment, it is still possible to ascertain an increase in porosity due to dissolution and deformation in the presence of the low P_{CO_2} fluid. Porosity increase was favored along the core axis, and extended almost uniformly from inlet to outlet. This can be interpreted to indicate dissolution and material transport were more important along the central zone.

Based on aqueous Ca and Mg (Si had a negligible contribution), the total volume of material (calcite and dolomite) lost was 33.2 mm^3 , corresponding to a porosity increase of 0.2%. The W526 sample, subject to high P_{CO_2} fluid percolation, lost significantly more material, 204.4 mm^3 , which is equivalent to a 1.1% increase in porosity. The order of magnitude difference is due to the higher rate of dissolution and elevated solubility of the carbonates in the presence of the high P_{CO_2} fluid.

3.4.3 Sandstone

Although the same sandstone core was imaged by X-ray tomography before and after deformation, the CT density levels for this sandstone were not calibrated, and thus it was not possible to quantify the porosity differences due to deformation that are shown in Figure 9f. The initial porosity value ($\approx 15.8\%$) was determined by an independent method. Nonetheless, the CT scans before (Figure 9g) and after deformation (Figure 9h) show that deformation resulted in a real, but not quantifiable, increase in overall porosity. The greatest increase was concentrated in the inlet region, and decreased toward the center. Whether the modest difference in porosity from the center from the outlet is real or not is difficult to evaluate (Figures 9f, g & h). The radial CT slices show that distinct channelization did not occur because dissolution was spatially more homogeneous (dissolution of uniformly distributed cement, Figure 9h). This is in contrast to the channelization that occurred in the Estailades limestone, as shown by the strong porosity contrasts within the CT slices in Figure 9c.

Based on the total amount of dolomite and calcite removed (present as cement), the volume of material dissolved and removed was estimated to be 358 mm^3 , corresponding to a global increase in porosity of 1.7%. If only the Si removed from the quartz grains is considered (27 mm^3), then the porosity increase is significantly less, 0.1%.

4 Discussion

4.1 Instantaneous strain induced by initial fluid injection

As shown in Figure 3, the initial fluid injection of fluids triggered rapid strain events in all core samples. The effect of fluid composition, applied stress, initial

rock composition, and porosity on the amplitude of the strain are discussed next.

4.1.1 Fluid composition

All of the experiments started with the cores under stress in a dry state. During dry deformation, strains remained constant for several weeks and strain rates were below the detection limit. Immediately upon injection of fluids, the cores started to compact. Considering the two Lavoux limestone samples, for which all the experimental parameters, except the fluid P_{CO_2} , were the same, the overall strain magnitudes were almost identical. Thus, the solution P_{CO_2} , and by inference solution pH, were not strain-determining parameters. This shows that any solution that is a good solvent suffices to initiate rapid deformation. This point is reinforced by results reported in Spiers et Brezesowsky (1993) and Zhang et Spiers (2005) that show the chemical nature of the solution effects initial deformation behavior. These two aforementioned studies showed that non-polar solutions do not trigger rapid deformation, whereas polar solutions do. Similar results, but not strictly applied to the initial injection of fluids, where determined by Hellmann *et al.* (2002a); therein it was shown that non-polar solutions dramatically decrease or even stop on-going deformation. The effect of the chemical nature of fluids is extensively reviewed in Hellmann *et al.* (2002a).

4.1.2 Applied stress

Comparing the 3 limestones, the 2 Lavoux cores deformed approximately 30 times greater than the Estailades sample (Figure 3). This greater strain is best explained by the fact that the effective stresses in the Lavoux experiment were 5.3 and 5.5 MPa, compared to 1.9 MPa for the Estailades limestone. The small difference in temperature (25°C Estailades, 40°C Lavoux) probably did not play a major role in determining the strain differences. This is based on the deformation behavior of chalk at 25, 60 and 80°C reported in Hellmann *et al.* (2002a).

The effect of stress was also observed by de Meer et Spiers (1995, 1997) on gypsum aggregates, by Dewers et Hajash (1995) on sandstone aggregates, and by Zhang et Spiers (2005) on calcite powders: increasing applied stress correlated with increased instantaneous strains when solutions were injected.

4.1.3 Mineral composition

The initial deformation of the sandstone and the two Lavoux limestones can be compared (Figure 3). Even though the effective stress applied to the sandstone was 3.8 MPa, and the effective stresses applied to the Lavoux limestones were 5.3 and 5.5 MPa, the final strain of the sandstone was almost 40 times less than that of the Lavoux limestones. This significant difference can be explained by the intrinsically higher reactivity of calcite, with its higher dissolution rate and solubility, compared to quartz.

Previous studies on aggregates of different mineral composition (e.g., Spiers et Schutjens (1990); de Meer et Spiers (1995); den Brok *et al.* (1999); Zhang et Spiers (2005)) showed that for a given stress, temperature, fluid composition, and grain size, greater instantaneous strains were measured with mineral aggregates that dissolve faster and have a higher solubility.

4.1.4 Initial porosity

Defining the role of porosity and internal structure in the present study was not possible because these parameters could not be varied independently with respect to mineralogy and other rate-determining parameters. Nonetheless, one would expect high porosity rock matrices to have higher solution transmissivity, thereby facilitating deformation.

4.2 Long term strain behavior

In the present study, after a period of instantaneous strain due to the initial injection of fluids, all sample displayed a global deformation behavior characterized by continuous deformation that was controlled by various experimental parameters. In the discussion that follows, the various deformation rate-influencing parameters are discussed.

4.2.1 Effective stress

As was the case for the amplitude of the initial strain, the effective stress was one of the primary rate-determining parameters for deformation. The diagram in Figure 10a shows 3 sets of data: a. flow regime with low p_{CO_2} fluids: Estailades ($t = 198-221$ d, $25^\circ C$) and Lavoux W520 ($t = 231-282$ d, $40^\circ C$) b. flow regime with high p_{CO_2} fluids: Estailades ($t = 366-370$ d, $80^\circ C$) and Lavoux W526 ($t = 209-258$ d, $40^\circ C$) c. no-flow regime with high p_{CO_2} fluids: Estailades ($t = 475-495$ d, $80^\circ C$) and Lavoux W526 ($t = 120-175$ d, $40^\circ C$). The strain-time data used to determine strain rates represent the most stable and slowly evolving part of each relevant data set. It should be noted that the strain rate vs. effective stress relations in Figure 10a should be interpreted with same caution because some parameters (temperature, saline vs. water fluid composition, strain) were not the same in the Estailades and Lavoux experiments. However, as shown further on, this did not have an important effect on the strain rate-effective stress relation.

The strain rate-effective stress relations in Figure 10a (log-log space) revealed that 2 of the data sets have slopes of 1.0 and 0.8 (high p_{CO_2}) and the third set yielded a slope of 2.6 (low p_{CO_2}). Slopes in the range of 1 to 2 typify most of fluid-assisted deformation experiments at moderate effective stresses (see literature review in Hellmann *et al.* (2002a)). As we show below, the slopes determined in this study are in general accord with similar studies in the literature.

The log $\dot{\epsilon}$ -log σ_1 relation determined for chalk in Hellmann *et al.* (2002a) was characterized by slopes ranging from 1 to 2. Salt aggregates yielded a slope of 0.8 to 1.8 for $\sigma_e < 2.1$ MPa, but higher values of 2 to 4 were obtained at $\sigma_e > 4$ MPa (Spiers et Schutjens, 1990). In a study by Hellmann *et al.* (1998) on synthetic halite aggregates in the presence of fluids, a linear relation was found between axial strain rate and applied differential stress, and in a log-log space, yielded slope of ≈ 1 . Deformation of wet gypsum aggregates yield a slopes of 1.5-3.5 (de Meer et Spiers, 1995, 1997). Experiments on quartz sand at $200^\circ C$ yielded slopes of 0.2-2.65 (Dewers et Hajash, 1995). Based on review of existing literature, it appears that a linear relation holds between strain rate and effective stress at low effective stresses (indicative of Newtonian rheology), but this changes to a power law or exponential relation beyond a certain critical effective stress, depending on mineralogy, temperature, etc. (Hellmann *et al.*, 2002a).

4.2.2 Mineralogy

The relation between mineral composition and deformation rates is often expressed in terms of mineral solubility in the pore space at the particular T and P conditions of deformation. Thus, most constitutive relations are base on $\dot{\epsilon} \propto C^{eq}$, where C^{eq} is the equilibrium concentration of a given element derived from a particular mineral present in the rock matrix.

With one exception, strain rates measured for the limestone cores were always greater than the strain rates for the sandstone (Figure 10b). This diagram shows 2 sets of data that differentiate strain rates measured in flow vs. no-flow regimes as a function of mineral solubility, expressed in terms of $[Ca]$ for the limestones and $[Si]$ for the sandstone. The mineral solubilities were based on temperature, pH (function of p_{CO_2}), and fluid composition (saline vs. water) at the inlet of triaxial cell, calculated with the code CHESS (van der Lee, 1993). That choice of pH (3.2 at high p_{CO_2} and 5.7 at low p_{CO_2}) at the inlet was simply chosen as a method of comparison for the solubilities. The flow data is comprised of strain rates measured for the sandstone at high p_{CO_2} , the Lavoux W520 at low p_{CO_2} , the Lavoux W526 at high p_{CO_2} , and Estailades at low and high p_{CO_2} . The no-flow data are comprised of the same samples and P_{CO_2} levels, except for the Estailades at low p_{CO_2} , where no data were measured at no-flow conditions. In Figure 10b the 2 lowest solubility data correspond to sandstone deformation at high P_{CO_2} , and the 3 intermediate solubility data correspond to the deformation of the limestones at low P_{CO_2} , and the 4 highest solubility data correspond to deformation of the limestones at high p_{CO_2} .

Figure 10b shows the positive correlation between (log) strain rate and (log) mineral solubility. The slopes for the flow regime and the no-flow regime are 0.3 and 0.4, respectively. The dispersion of the data in the no-flow regime for the limestones is quite high, due in particular to a very low strain rate measured

for the Estailades limestone at low p_{CO_2} . The paired data points (as function of p_{CO_2}) for all samples show that strain rates measured at flow conditions always exceed those measured at no-flow conditions.

The purpose of Figure 10b is to simply show the positive relationship between strain rates and mineral solubility. However, it should be noted that the real values of the slopes should be steeper due to the fact that the Estailades data represent strain rates at lower effective stress compared to the Lavoux limestones. In addition, care should be taken when comparing strain rate data based on slightly different temperatures, salinity and strains.

The relation between the strain and strain rate as a function of mineral solubility has been previously treated in many experimental studies. Two particular studies are discussed here. A study by de Meer et Spiers (1999), using the same grain sizes and similar applied stress, determined that the strains and the steady-state strain rates for NaCl are much higher than those for gypsum. Their study confirms that the deformation correlates positively with mineral solubility ($C_{\text{halite}}^{\text{eq}} > C_{\text{gypsum}}^{\text{eq}}$). A study by Rutter (1976) explored the relation of deformation vs. time for 3 salts of different solubility. Therein it was determined that the solubility sequence of the salts determined the rates of deformation.

4.2.3 Internal structure

The aqueous chemistry results point to the importance of the internal lithological structure and how it affects deformation behavior. As an example, the total volume of calcite and dolomite dissolved and removed from the sandstone core (358 mm³) was approximately equivalent to that of the Estailades core (469 mm³), and yet the total strain of the sandstone was an order of magnitude less than that of the Estailades sample. In both cases deformation occurred in the presence of high p_{CO_2} fluids, and in addition, the effective stress imposed on the sandstone ($\sigma_e = 3.8$ MPa) was twice that imposed on the Estailades ($\sigma_e = 1.9$ MPa). This seemingly contradictory data can be explained by the fact that the sandstone is composed of quartz grains that are cemented by dolomite and calcite, and that the cement was preferentially removed by dissolution, as shown by $[\text{Mg}, \text{Ca}] \gg [\text{Si}]$, Figure 8. The volume of dissolved quartz only represented a porosity increase of 0.1%. Apparently dissolution left behind a quartz grain skeleton that, despite having lost some cement, remained strong enough to resist deformation. In contrast, as calcite grains supported the stress in the limestone core samples, the dissolution of grains had a much greater effect on the magnitude of the strain and strain rate.

This observation from the present study is consistent with batch experiments on an arkosic sandstone in the presence of brine under ≈ 4.8 MPa p_{CO_2} pressure at 40 °C (Krumhansl *et al.*, 2003). These authors concluded that the initial impact of CO_2 injection was the dissolution of the carbonate cement, and can be

explained by the large difference in dissolution rates between calcite and quartz: $k_{\text{qtz}} \ll k_{\text{calc}}$. The effect of a resistant granular skeleton has also been observed by Zoubstov *et al.* (2004) who performed experiments on halite/calcite aggregates. They demonstrated a strong effect of the relative proportion of these two minerals on the strain rate. Strain rates increased with increasing halite amount, up to a limiting percentage. Zoubstov and co-workers interpreted this result in terms of a continuous network of interlocking grains that resisted deformation.

4.2.4 Fluid flow rate

Fluid flow rate had a direct influence on deformation rate. This was especially noticeable for the Estailades and Lavoux limestones (see Figures 4, 5, 6 and Table 3). A typical example of the decrease in the rate of deformation when the injection of fluid was stopped can be found in the strain-time curve for Lavoux W520 in Figure 6. Here the strain rate decreased by a factor of ≈ 6 , but this change in rate was not instantaneous, but rather occurred after a significant time lag of about 70 days. Such time-lags were not universally observed, as was the case for the deformation behavior of the Lavoux W526 sample in Figure 5. In general, the time lag may be a function of the P_{CO_2} (pH) of the fluid, where longer time delays are associated with low P_{CO_2} fluids. Re-injection of low P_{CO_2} fluid into the Lavoux W520 sample caused the strain rate to increase, but in this case, the change was nearly instantaneous (Figure 6). An extreme example of how flow rate can change deformation behavior is offered by the Estailades limestone experiment. The sudden transient strain events that characterize this sample (Figure 4, $t = 344\text{--}370$ d) only occurred during flow, and in particular, in the presence of high P_{CO_2} fluids. The no-flow regime was characterized by a much lower strain rate with a perfectly smooth evolution in time. The overall influence of flow rate on strain rates for all of the samples in the present study is shown in Figure 10b. In this diagram each individual strain rate measured at flow conditions always exceeded the corresponding strain rate at no-flow conditions (i.e., with respect to vertically-paired data points, Figure 10b).

The mechanism that explains how flow rate influences fluid-assisted deformation is based on the Gibbs free energy of reaction, ΔG . ΔG is simply the ‘thermodynamic distance’ to equilibrium for a given reaction. The ΔG of a given mineral can also be thought of in terms of fluid saturation state. ΔG varies theoretically from $-\infty$ (high fluid undersaturation-infinite dilution) to 0 (fluid saturation and chemical equilibrium), to values greater than 0 for fluids that are chemically oversaturated. ΔG has a direct influence on the kinetics of dissolution for any mineral; as ΔG increases, dissolution rates decrease, and go to 0 when $\Delta G = 0$. For an up-to-date review of ΔG and its influence on dissolution kinetics, see Hellmann et Tisserand (2006). In general, the difference between a flow and no-flow regime can be summarized

by: $\Delta G_{flow} < \Delta G_{no-flow}$ (with all other parameters being equal). In a flow regime, the continuous arrival of fresh inlet fluid insures that the chemistry of the fluids at the outlet stabilizes to a constant level of saturation and ΔG . In a no-flow regime, the fluid slowly equilibrates with the rock, saturation of the pore fluids and ΔG increase, and, in the limit, reach saturation and chemical equilibrium. Given that $\Delta G_{flow} < \Delta G_{no-flow}$, then for a particular mineral reaction, e.g., calcite dissolution, the dissolution rate will be faster in the flow regime situation. If in turn the dissolved material is then removed by diffusion or convection, then the overall rock matrix will deform at a faster rate. The coupling between ΔG , flow rate, and strain rate was observed for the limestones and the sandstone in the present study, and is apparent in Figure 10b.

Values for ΔG for major mineral phases are given in Table 4. ΔG values at flow conditions were based on the steady-state fluid concentrations that corresponded in time to the relevant strain rate measurements. At no-flow conditions, ΔG values were calculated based on the concentration spikes recorded by the first sample collected after resumption of fluid injection.

In Figure 10c, the inverse relation between strain rates and $\Delta G_{calcite}$ for the limestone and ΔG_{quartz} for the sandstone experiments shows how increasing solution saturation (i.e., increasing ΔG) is coupled to decreasing strain rates. This diagram was based on flow/no-flow strain rate data pairs for each sample at low and high P_{CO_2} . The strain rates shown are the same as those used in Figure 10a & b. Note the similarity in the slopes, independent of mineralogy. It is also interesting to observe that the low P_{CO_2} Lavoux data have much higher ΔG values than the high P_{CO_2} limestone and sandstone data. This is due to the fact that the high P_{CO_2} fluids increase calcite and quartz solubility, thereby increasing fluid undersaturation and the time necessary to reach chemical equilibrium.

The results in the present study on fluid flow are in agreement with experiments of He *et al.* (2003) on quartz aggregates at 34.5 MPa effective pressure and 150 °C, in different fluid flow conditions. Fluid flow was found to increase strain rates by a factor 2 to 7, compared to strain rates in closed systems (zero flow rate). At similar conditions and with the same samples, Chester *et al.* (2005) measured strain rates about two times higher than at no-flow conditions. On gypsum aggregates, de Meer et Spiers (1997) measured 10 to 30-fold faster compaction rates in open-system compared to closed-system conditions.

In an analogue to flow rate, fluid composition can change the solubility of a mineral and hence the ΔG of a dissolution reaction, both of which influence the deformation rate. As an example, in the chalk deformation experiments by Hellmann *et al.* (2002a), when water injection was replaced by saline solution, the strain rate immediately increased due to an increase in calcite solubility and dissolution kinetics, that resulted in a decrease in ΔG for the calcite dissolution

reaction. In the same study, injection of the saline solution was supplanted by injection of propanol, a non-polar solvent. This caused the strain rate to decrease below the limit of detection. This is again, explainable in terms of a sharp decrease in calcite solubility and dissolution kinetics, and reflected by an important increase in ΔG .

4.2.5 Fluid p_{CO_2}

Long-term deformation rates of the Estailades and Lavoux limestone were significantly increased when high P_{CO_2} fluids were injected. The precise effect of high p_{CO_2} on the rate of sandstone deformation could not be evaluated, given that a low p_{CO_2} fluid was not injected. The effect of high p_{CO_2} is predominantly related to the pH: low p_{CO_2} water and saline solution have a pH of 5.6-5.7, the pH decreases to 3.1-3.2 at high p_{CO_2} . The decrease in pH directly increases the rate of dissolution (Busenberg et Plummer, 1986), as well as the solubility of calcite (CHESS, (van der Lee, 1993)).

The differences in strain rates of the Estailades limestone in the presence of low p_{CO_2} and high p_{CO_2} water (flow regime) varied from 1 to 2 orders of magnitude (as already detailed in section 3.2.1, see also Figure 4 and Table 3). This comparison includes the effect of the sudden transient strain events (Figure 4, black curve). It is not certain yet what caused these transient events, but it appears that there is a strong link to the presence of the high p_{CO_2} fluid. The Lavoux limestone also deformed significantly faster in the presence of the high p_{CO_2} saline solution (see figure 5, 6 and Table 3), but the difference (less than an order of magnitude) was markedly less than for the Estailades limestone. This may be a consequence of its internal lithological structure and grain size distribution.

As can be seen in Figure 8, p_{CO_2} levels greatly influenced the amount of material dissolved and removed from the limestone, in particular with respect to Ca and Mg. Figure 10d shows the positive correlation between the strain rates and calcium concentration for 3 data sets: Estailades (low and high P_{CO_2} , flow); Lavoux (low and high p_{CO_2} , flow); Lavoux (low and high p_{CO_2} , no flow). The strain rates shown are the same as those used in Figure 10a, b & c; [Ca] were based on the steady-state fluid concentrations that corresponded in time to the relevant strain rate measurements. At no-flow conditions, [Ca] were calculated based on the concentration spikes recorded by the first sample collected after resumption of fluid injection (as in Figure 10c).

It is interesting to note that elements such as Si, derived primarily from quartz dissolution, do not show an important dependence on p_{CO_2} . This follows as a consequence of the dissolution kinetics (Brady et Walther, 1990) and solubility of quartz that have only a weak dependence on pH in the circum-neutral to pH 3 range. As already discussed in terms of internal lithological structure in section 4.2.3, rates of deformation and fluid chemistry do not have al-

ways a positive correlation, as was evidenced by the deformation-chemistry data of the sandstone sample.

The results in the present study are in accord with many relevant experimental studies in the literature. While these studies did not treat the specific effect of P_{CO_2} on deformation rates, they do show that rocks and rock aggregates deformed faster the higher the solubility of the mineral. However, one theoretical study in particular examined the relation between fluid P_{CO_2} , pH, and carbonate deformation rates Renard *et al.* (2005). Therein it was shown that at high P_{CO_2} (up to 30 MPa) rates of carbonates compaction can be increased by a factor 50 to 75 times. This increased compaction also results in a decrease in rock matrix viscosity.

4.3 Porosity variation - X-ray tomography

Figures 9a-h show that porosity evolved during deformation for all samples, resulting in a generalized increase in porosity, to a maximum of 1-2% in the inlet region. Depending on the sample the elevated porosity zones had a conical geometry, starting from the inlet region and extending downstream along the axis to the central portion of the cores. In one case there was evidence of a porosity increase at the outlet region (Estailades, Figures 9a-c). The creation of porosity at the inlet is an expected result, given that the injected solutions were completely undersaturated at the inlet (very low ΔG), and therefore the dissolution rates were highest. As the fluids percolated through the samples, the concentrations of dissolved material increased, leading to an increase in ΔG and a concomitant decrease in dissolution rates along the length of the cores. The pH of the fluids increased as a function of percolation length, as well. The reason for the increase in porosity at the outlet (Estailades) is counterintuitive and its exact cause is not known.

Comparisons with a study of chalk deformation and porosity development by Hellmann *et al.* (2002b) can be made. That study was based on detailed porosity measurements before and after deformation, in conjunction with X-ray CT images. Although global porosity decreased from inlet to outlet, the porosity evolution of the chalk was spatially very heterogeneous. This was also revealed by CT scans that showed wormholes and other similar dissolution-porosity features that were evidence for preferential fluid flow. A recent study by Guichet *et al.* (2005), also based on similar Lavoux limestone samples, showed that porosity increases were greater close to the fluid inlet and along preferential paths within the cores. However, it appears that the paths of greater porosity were thinner and penetrated further into the core sample.

In systems where the transport of dissolved matter and the dissolution of the mineral are strongly coupled, heterogeneous dissolution patterns evolve based on reaction rates and flow rates. Dissolution patterns such as wormholes represent a channeliza-

tion of fluids and elevated dissolution kinetics that lead to increases in porosity. Golfier *et al.* (2001) showed that the propagation rate and the specific patterns of the wormholes depend on fluid flow rate and chemical reaction kinetics. The theoretical evolution of porosity in porous media has also been extensively studied, see e.g., Adler *et al.* (1990, 1992); Adler (1994); Békri *et al.* (1995, 1997).

The significance of the high porosity zones with respect to deformation can be qualitatively estimated. If enhanced dissolution was responsible for creation of elevated porosity regions (localized at inlet and extending to the central part of each core), than those areas should have been zones where most of the strain was localized. In addition, the rate of deformation was probably strongly influenced by the time evolution of these high porosity zones. It is reasonable to postulate that the sudden transient strain events, that especially characterize the high P_{CO_2} deformation of the Estailades sample (Figure 4), preferentially occurred in the elevated porosity zones due to a general fragilization of the rock matrix by rapid dissolution reactions at low pH ($pH \geq 3.1-3.2$). Moreover, given that fluid saturation increased along the core axes, it is likely that any precipitation of secondary phases within the pore spaces should have occurred within the outlet regions. Precipitation within pore spaces would have the opposite effect, a consolidation of the rock matrix making it more resistant to deformation.

4.4 Deformation mechanisms

4.4.1 Grain-grain interactions

Considered here are grain crushing and grain sliding processes. The former mechanism is a possibility during the stress loading of the sample (especially when the piston is seated on the core), and may account for an important part of the recorded dry deformation. However, once steady-state, stable dry deformation was attained (i.e. $\dot{\epsilon} \approx 0$), the effective stresses were too low to have occurred on a large scale throughout the sample. Small scale cataclasis, as a part of pressure solution mechanism, may have been operative, and is discussed further on. Grain-grain sliding assisted by fluid lubrication can also be considered as an operative mechanism during the initial injection of fluids. However, previous experiments de Meer et Spiers (1999); Zhang et Spiers (2005) showed that no initial deformation was caused by injection of chemically unreactive fluids. The effect of such fluids was not tested in the present study. Moreover, since our cores were consolidated rocks, it is rather unlikely that grain-grain sliding was an important mechanism.

4.4.2 Elastic and plastic strain

To evaluate the importance of elastic strain with respect to the total strains measured in the present study, we used Luo and Weng's homogenization method (Luo et Weng, 1987). This method was used to determine whether the displacement measured on

the Estailades core sample could be explained by a modification of its elastic properties (bulk modulus) due to an increase in porosity. The Estailades limestone can be considered to be a two phase rock: a solid phase (69.4%, almost pure calcite) and a fluid phase (pore spaces filled with water). The Luo and Weng method permits one to determine the effective Young's modulus and effective Poisson's ratio knowing the mechanical properties of the two phases and their volume distribution. At the end of the experiment, given by the chemical results, the overall porosity increased by about 1.9%, this corresponding to a maximum decrease in the bulk modulus of 10% (with an initial value of $K_0 = 3.3$ GPa). The elastic vertical strain related to a variation of bulk modulus is equal to:

$$\Delta\epsilon_a = \frac{1}{1+2\mu} \frac{\sigma_{mean}(K_{0_{final}} - K_{0_{initial}})}{K_{0_{final}}K_{0_{initial}}} \quad (4)$$

where ϵ_a is the axial strain, σ_{mean} is the mean stress applied to the sample, defined as $(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$, and K_0 is the bulk modulus. Hence, with constant vertical and horizontal stresses equal to 10 MPa and 8.5 MPa, respectively, the theoretical vertical axial strain is approximately 1.7×10^{-4} . The strain induced by a change in the elastic properties of the rock has been calculated to be one order of magnitude lower than the strain measured experimentally. Thus, while the elastic strain cannot be completely neglected, it is nonetheless not a major deformation mechanism in the present study.

Plastic flow is caused by the motion of defects: point defects, dislocations, grain boundaries. For perfectly plastic solids, plastic strain occurs when the applied stress exceeds the plastic limit. At conditions in the upper crust (< 5 km) the effective stresses and temperatures are far too low for plastic deformation to occur (Poirier, 1995), and thus this mechanism can be discounted with respect to the present study. However, there is a possible role for plastic deformation occurring on a micro-scale at individual grain-grain boundaries, according to one of the PSC mechanisms discussed further on.

4.4.3 Subcritical crack growth

Another possible mechanism that may have been important during our experiments is subcritical crack growth, induced by a stress-corrosion process. Subcritical cracks growth explains why rocks, subject to a constant stress (inferior to failure strength), undergo a permanent, time-dependent deformation, especially in the presence of aqueous fluids Lockner (1993). The presence of water in crack tips can enhance crack nucleation or growth by a dissolution process (in carbonate rocks) or by a weakening of Si-O bonds in quartz rocks (Michalske et Freiman, 1982). Both processes lead to the growth of cracks initially present in the rock, inducing global compaction of the core samples.

In quartz aggregate experiments by Chester *et al.* (2005), subcritical crack growth was observed at grain

contacts after fluid assisted deformation. However, their experiments were conducted at much greater effective stress, 34.5 MPa, compared to 5.5 MPa for the Lavoux samples in the present study. In studies by Spiers et Brezesowsky (1993) and de Meer et Spiers (1997), where the deformation conditions more closely resembled those in the present study, there was no microstructural evidence for crack growth in grains deformed in the presence of fluids.

4.4.4 Pressure solution creep

As no deformation was measured at dry conditions after loading, the large strains measured after the initial injection of fluids, and the continuous strain evolution during the course of each experiment, point to fluid assisted deformation based on chemical reactions between the fluids and the rock cores. At the experimental conditions of low temperature and moderate stresses in the present study, PSC is the principal strain mechanism. What can be considered to be 'ordinary' dissolution (dissolution at isotropic conditions) cannot be excluded as having played a complementary role to PSC in the present study; however, it is only PSC that can explain the long-term and continuous compaction of the limestones and sandstones under no-flow conditions with pore fluids that were chemically saturated with respect to calcite and quartz, respectively (see e.g., Figures 4-7, and ΔG values in Table 4). Based on the available evidence, PSC is the deformation mechanism that is most consistent with the experimental results from the present study.

Three primary conceptual ideas have been proposed in the literature to describe the mechanism of PSC: the "thin fluid film" model Weyl (1959); Rutter (1976, 1983); Hickman et Evans (1991, 1995) Figure 11a, the "island-channel" model Raj et Chyung (1981); Raj (1982); Lehner et Bataille (1984); Spiers et Schutjens (1990); Spiers et Brezesowsky (1993); Lehner (1995) Figure 11b, and the "free face and plastic deformation" model Green (1984); Tada et Siever (1986); Tada *et al.* (1987); Spiers et Brezesowsky (1993) Figure 11c. If one considers an individual grain-grain contact, for the first model, dissolution takes place over the entire grain contact surface within a thin adsorbed fluid film trapped in the intergranular contact zone. In this model the thin fluid film supports the deviatoric stress normal to the grain-grain interface. Recent theoretical studies postulate diffusivity coefficients approximately 10 to 100 times lower in trapped fluid films compared to in free (pore) fluids (Dysthe *et al.*, 2002; Alcantar *et al.*, 2003). In the "island-channel" model, numerous island structures support the normal stress between grains, and channels between the islands contain fluid at pore pressure. Dissolution and plastic deformation occur preferentially at stressed island contacts, resulting in compaction of the contact. Dissolved material diffuses to pore spaces via the channels. The "free face and plastic deformation" model (which has some commonality with the two previous models) is

based on a continuous grain-grain contact without a fluid film. The area of the contact zone decreases by dissolution undercutting at free faces in contact with the pore fluid. Once a critical diameter is reached, the grain-grain contact collapses by either plastic flow or brittle failure.

Various constitutive laws have been developed to predict the rate of pressure solution. An extensive list of deviatoric and volumetric interface transport models for pressure solution are given in Table 4 of Evans et Kohlstedt (1995). As an example, the following is a constitutive law where pressure solution is limited by grain boundary diffusion (Evans et Kohlstedt (1995), adapted from Elliot (1973) and Rutter (1976)):

$$\dot{\epsilon}_e = \frac{32\Omega C_0 D_b \delta}{RT\rho_s} \frac{\sigma}{d^3} \quad (5)$$

where Ω is the molar volume of the fluid, C_0 is the equilibrium solubility in the pore fluid (in contact with unstressed planar pore surface), D_b is the grain boundary diffusion coefficient, δ is the width of the grain boundary, $\sigma \equiv \sigma_1 - \sigma_3$, the applied differential stress, R and T are the gas constant and the absolute temperature, ρ_s is the density of the solid, and d is the grain size.

An example of a constitutive law where pressure solution is limited by interface reactions (dissolution, precipitation) is the following expression (Evans et Kohlstedt (1995), adapted from Raj (1982)):

$$\dot{\epsilon}_e = \frac{\Omega k'_1 C_0}{(1-x)kT} \frac{\sigma_e}{d} \quad (6)$$

In the above expression (defining only new terms), k' is the kinetic rate constant, σ_e is the equivalent stress, x is the area fraction bearing the load, k is Boltzmann's constant.

With respect to the present study, one can immediately notice that for both equations, the strain rate is directly proportional to the stress, and the equilibrium solubility. For the interface reaction-limited law (eq.6), there is an additional dependence of the strain rate on a kinetic rate constant. The other important difference between both relations is that $\dot{\epsilon} \propto d^{-3}$ for the diffusion-control and $\dot{\epsilon} \propto d^{-1}$ for interface reaction-control. It is not possible with the experimental data from the present study to rigorously evaluate the applicability of the various PSC constitutive laws given in the literature, e.g. (Evans et Kohlstedt, 1995). In addition, it is difficult to distinguish which intergranular PSC process is rate limiting: dissolution, diffusion, precipitation. Such critical information as the dependence of strain rates on grain diameter could not be evaluated in our study. Precise strain rate-grain diameter relations are more easily evaluated in studies based on aggregates, and not consolidated rock samples. However, we can evaluate the applicability of the 3 conceptual models already discussed.

As was shown in the Figure 3, the response of all samples to the initial injection of fluids was an immediate strain and elevated strain rate. This

is indicative that diffusion could not have been a strain rate-limiting parameter during the initial stage of dissolution and deformation. In other words, diffusion of fluid into the initially dry intergranular regions, within the context of the "thin fluid film" model, would have been orders of magnitude slower than the immediate strain response measured. Thus, we can estimate that the other two processes ("island-channel" and "free face"), that do not depend strongly on slow thin fluid film diffusion, are the two mechanisms that are most consistent with the data in the present study.

The long-term, overall, deformation behavior of the rock cores, and in particular with respect to the sudden transient strain events recorded during compaction of the Estailades limestone and the sandstone in high P_{CO_2} fluids, are also in accord with the experimental data. The transient events occurred much too rapidly, and over such short time spans, to represent 'smoothly' occurring continuous chemical reactions and diffusion. They more likely represent compaction processes associated with sudden collapse, either by cataclasis or plastic flow of either island-channel structures (island-channel model) or grain-grain 'necks' (free-face model). Given the significant nature of the strain (see especially Figure 4, Estailades) associated with these transient strain events, it is probable that they resulted from the simultaneously collapse of multiple weakened grain-grain structures, and not just a single grain-grain contact. Alternatively, the collapse of just a few contacts may have led to a cascading effect, which set off a large scale collapse process, resulting in the largest strain event measured in this study (see Figure 4, event 'g'). It is noteworthy that these sudden transient strain events were exclusive to percolation of high P_{CO_2} fluids, possibly indicating that rapid dissolution of free surfaces played a role in the rapid formation and collapse of weakened grain-grain supporting structures. In summary, it appears that either the island-channel and/or the free face model is privileged when solutions are undersaturated with respect to the rock matrix, this leading to rapid dissolution kinetics and high diffusional gradients - two conditions necessary for the rapid release and removal of material to pore spaces. Such conditions characterize the fluid-rock interactions during the initial period of injection and long-term deformation under a flow regime.

On the other hand, long-term deformation and compaction in the presence of fluids but in the absence of flow, where pore fluids became chemically saturated (or even oversaturated, see Table 4), should favor the "thin fluid film" model. There are two main reasons for this: a. in this model, only chemical dissolution reactions and thin fluid intergranular diffusion control the compaction of the mineral grains, it is unlikely that these two processes could have been responsible for the sudden, transient, strain events such as noted in Figures 4 & 7; b. the driving force for this model is the difference in chemical potential of the grain surface interfaces normal to the primary

stress σ_1 and pore fluid-solid interfaces subject to hydrostatic (pore fluid) stress (see further explanation in Hellmann *et al.* (2002a); and review of literature therein); in this case deformation continues and is not stopped when the pore fluids are chemically saturated.

It is very likely that all 3 processes occur simultaneously during PSC deformation of rocks, both in the laboratory and in nature. Taking the experiments in the present study as an example, we can postulate that these 3 processes were partitioned both spatially and temporally. The initial fluid injection period (injected fluids totally undersaturated) was most likely dominated by island channel/free face processes throughout the rock cores. During long-term deformation with fluid flow, the island channel/free face processes were probably dominant in those regions characterized by elevated porosity, i.e., the conical regions at the inlet and extending along the central core axis, as shown in the CT images in Figure 9. These regions with elevated porosity and elevated fluid transmissivity experienced percolating fluids with lower degrees of saturation, which is controlled by lower fluid residence times.

In comparison, the remaining regions, particularly the regions from the center to the outlet, experienced percolation of more chemically saturated fluids, and thus, may have been dominated by a thin fluid film deformation process. Even with respect to a single experiment, e.g. Estailades (Figure 4), it is possible to interpret the ‘staircase’ deformation behavior in terms of the combined action of thin fluid film deformation (evidenced by low steady-state strain rates) and island-channel/free face dissolution strain (evidenced by the rapid transient strain events). Thus, during each period (see Figure 4, black curve) of the strain-time curve, a different PSC process may have dominated. This alternation of mechanisms is illustrated in Figure 12.

Long-term deformation without fluid flow will result in nearly all pore fluid volumes evolving to chemical equilibrium with their respective grain surfaces (estimated to be a few days for calcite grains in limestone; and much longer time period for quartz grain in a sandstone, depending on temperature and other kinetic parameters). Under no-flow conditions the thin fluid film should be dominant and rate-controlling. The thin fluid film mechanism should be considered dominant during deformation over long time periods in natural settings (i.e., for time periods greater than possible in the laboratory), at conditions with no, or extremely slow fluid flow.

5 Conclusions

Injection of important quantities of CO₂ into aquifers and other underground geological sequestration sites will have important consequences in terms of the physical and chemical evolution of the water-rock system, and in particular, affecting the fluid transport properties and mechanical stability of the reser-

voir. Important parameters determining the long-term behavior of sequestration sites are the lithology-mineralogy of the host rock, fluid chemistry, injection rate, T , P and stress conditions of the reservoir. One of the major findings of this experimental study is that fluids with a high P_{CO_2} have the potential for aggressively dissolving rocks (in particular carbonate lithologies whose reactivity is very sensitive to pH and P_{CO_2}) and creating zones of elevated porosity. Both of these phenomena lead to enhanced strain and strain rates. This effect will be particularly pronounced in the immediate vicinity of the CO₂-injection wells. Injection of CO₂ may, in fact, be viewed as a well stimulation technique, in that low pH fluids will dissolve and enlarge pre-existing fracture systems plugged with secondary minerals, thereby enhancing the fracture network and aiding permeability development. The results from this experimental study, combined with complementary theoretical studies (e.g. Renard *et al.* (2005)), point out that percolation of CO₂-rich fluids can influence the compaction behavior of an aquifer, and thereby affect its long-term CO₂ storage and sequestration capacity. The effect of compaction and reduced CO₂ storage capacity can be potentially offset by relying on high flow rate injections that can aid in the far-field dispersion of acidic, high P_{CO_2} fluid plumes.

Acknowledgments. This work has been financed through the PICOR and PICOREF projects of the French Ministry of Industry and the ACI RNCC and ACI Energie programs of the CNRS. We thank Gaz de France (GDF), Total and IFP for providing the samples. Benoit Vincent (IFP) and Christophe Rigollet (GDF) provided the thin sections in Figure 2. Daniel Garcia (ENSM Saint-Etienne) performed the XRF analyses and kindly shared his expertise on thermodynamics of fluid-rock interactions. Elisabeth Rosenberg and Corinne Fichen carried out the X-ray tomography measurements. We would also like to thank Robert Guiguet for his valuable technical expertise.

References

- P. M. ADLER : The method of reconstructed porous media. *Current Topics Phys. Fluids*, 1:277–306, 1994.
- P. M. ADLER, C. G. JACQUIN et J.-F. THOVERT : The formation factor of reconstructed porous media. *Water Resour. Res.*, 28:1571–1576, 1992.
- P. M. ADLER, C.G. JACQUIN et J. A. QUIBLIER : Flow in simulated porous media. *Int. J. Multiphase Flow*, 16:691–712, 1990.
- N. ALCANTAR, J. ISRAELACHVILI et J. BOLES : Forces and ionic transport between mica surfaces: Implication for pressure solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(7):1289–1304, 2003.
- R.J. ARTS, P.J. ZWEIGEL et A.E. LOTHE : Reservoir geology of the Utsira sand in the southern

- Viking Graben area - a site for potential CO₂ storage. *EAGE 62nd Conference and Technical Edition, Glasgow, Scotland*, pages Paper B-20, 2000.
- B. K. ATKINSON : Subcritical crack propagation in rocks: Theory, experimental results and applications. *J. Struct. Geol.*, 4:41–56, 1982.
- B. K. ATKINSON : Subcritical crack growth in geological materials. *J. Geophys. Res.*, 89(B6):4077–4114, 1984.
- A. BAKLID, R. KORBUL et G. OWREN : Sleipner Vest CO₂ disposal, CO₂ injection into a shallow underground aquifer. *Presented on the 1996 SPE Annual technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA, SPE paper 36600*, pages 1–9, 1996.
- P. BAUD, W. ZHU et T.-F. WONG : Failure mode and weakening effect of water on sandstone. *J. Geophys. Res.*, 105(B7):16371–13389, 2000.
- S. BÉKRI, J.-F. THOVERT et P. M. ADLER : Dissolution of porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 50:2765–2791, 1995.
- S. BÉKRI, J.-F. THOVERT et P. M. ADLER : Dissolution and deposition in fractures. *Eng. Geol.*, 48:283–308, 1997.
- P. V. BRADY et J. V. WALTHER : Kinetics of quartz dissolution at low temperature. *Chem. Geol.*, 82: 253–264, 1990.
- E. BUSENBERG et L. N. PLUMMER : A comparative study of the dissolution and crystal growth kinetics of calcite and aragonite. In F.A. MUMPTON, éditeur : *Studies in Diagenesis*, volume 105, pages 139–168. U.S.G.S. Bulletin 1578, U.S. Geological Survey, 1986.
- S. A. CARROLL et K. G. KNAUSS : Dependence of labradorite dissolution kinetics on co₂(aq), al(aq), and temperature. *Chem. Geol.*, 217:213–225, 2005.
- R. A. CHADWICK, P. ZWEIGEL, U. GREGERSEN, G. A. KIRBY, S. HOLLOWAY et P. N. JOHANNESSEN : *Geological Characteristics of CO₂ Storage Sites: Lessons from Sleipner, Northern North Sea*, pages B1–3. Elsevier, 2002. ISBN 0-08-044276-5.
- R. J. CHARLES : Static fatigue of glass. *Journal of applied Physics*, pages 1549–1560, 1958.
- F. M. CHESTER, J. S. CHESTER, A. K. KRONENBERG et A. HAJASH : Subcritical creep compaction of quartz sand at diagenetic conditions: Effects of water and grain size. *Submitted to JGR*, 2005.
- S. F. COX et M. S. PATTERSON : Experimental dissolution-precipitation creep in quartz aggregates at high temperatures. *Geophys. Res. Lett.*, 18:1401–1404, 1991.
- R. B. de BOER, P. J. C. NAGTEGAAL et E. M. DUYVIS : Pressure solution experiments on quartz sands. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41:257–264, 1977.
- G. DE MARSILY : *Quantitative hydrogeology*. Academic Press, New York, 1986.
- S. de MEER et C. J. SPIERS : Creep of wet gypsum aggregates under hydrostatic loading conditions. *Tectonophysics*, 245:171–183, 1995.
- S. de MEER et C. J. SPIERS : Uniaxial compaction creep of wet gypsum aggregates. *J. Geophys. Res.*, 102(B1):875–891, 1997.
- S. de MEER et C. J. SPIERS : Influence of pore-fluid salinity on pressure solution creep gypsum. *Tectonophysics*, 308(3):311–330, 1999.
- S. W. J. B. den BROK : The effect of crystallographic orientation on pressure solution in quartzite. *J. Struct. Geol.*, 18:859–860, 1996.
- S. W. J. B. den BROK, J. MOREL et M. ZAHID : In situ experimental study of roughness development at a stressed solid/fluid interface. In S. DE MEER, M.R. DRURY, J.H.P. DE BRESSER et G.M. PENNOCK, éditeurs : *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics : Current Status and Future Perspective*, volume 200, pages 73–83. Geological Society, London, Special Publications, 2002.
- S. W. J. B. den BROK et C. J. SPIERS : Experimental evidence of water weakening of quartzite by microcracking and solution creep. *Geol. Soc. J.*, 148:541–548, 1991.
- S. W. J. B. den BROK, M. ZAHID et C. W. PASSCHIER : Pressure solution compaction of sodium chlorate and implications for pressure solution in NaCl. *Tectonophysics*, 307(3-4):297–312, 1999.
- T. DEWERS et A. HAJASH : Rate laws for water assisted compaction and stress-induced water-rock interaction in sandstones. *J. Geophys. Res.*, 100 (B7):13093–13112, 1995.
- T. DEWERS et P. ORTOLEVA : A coupled reaction/transport/mechanical model for intergranular pressure solution, stylolites, and differential compaction and cementation in clean sandstones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54(6):1609–1625, 1990.
- D. K. DYSTHE, F. RENARD, F. PORCHERON et B. ROUSSEAU : Fluid in mineral interfaces molecular simulations of structure and diffusion. *Geophys. Res. Lett.*, 29(7), 2002.
- D. ELLIOT : Diffusion flow laws in metamorphic rocks. *Geological Society of America Bulletin*, 84 (8), 1973.
- S. EMBERLEY, I. HUTCHEON, M. SHEVALIER, K. DUROCHER, B. MAYER, W. D. GUNTER et E. H. PERKINS : Monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.*, 20 (6):1131–1157, 2005.

- B. EVANS et D. L. KOHLSTEDT : Rheology of rocks. In T.J. AHRENS, éditeur : *Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants*. American Geophysical Union, Washington, 1995.
- J. GALE, N. P. CHRISTENSEN, A. CULTER et T. A. TORP : Demonstrating the Potential for Geological Storage of CO₂: the Sleipner and GESTCO Projects. *Env. Geosciences*, 8(3):160–165, 2001.
- F. GOLFFIER, B. BAZIN, R. LENORMAND, D. LASSEUX et M. QUINTARD : Acidizing carbonate reservoirs: Numerical modelling of wormhole propagation and comparison to experiments. *SPE*, 68922, 2001.
- J.-P. GRATIER et R. GUIGUET : Experimental pressure solution deposition on quartz grains, the crucial effect of the nature of the fluid. *J. Struct. Geol.*, 8(8):854–856, 1986.
- H.W. GREEN : Pressure solution creep: Some causes and mechanism. *J. Geophys. Res.*, 89:4313–4318, 1984.
- X. GUICHET, J. SCHOTT, E. H. OELKERS, B. VINCENT, C. MAGNIER et E. BROSSE : Reactive transport experiments and modelling of CO₂ sequestration in deep aquifers. *Geoch. Cosmoch. Acta (Abstracts of the 15th Goldschmidt Conference, Moscow Idaho, USA, 2005)*, 69(N.10 S):A 179, 2005.
- E. GUNDERSEN, D. DYSTHE, F. RENARD, K. BJØR-LYKKE et B. JAMTVEIT : Numerical simulation of pressure solution in sandstone, rate-limiting processes and the effect of clays. In S. DE MEER, M. R. DRURY, J. H. P. DE BRESSER et G. M. PENNOCK, éditeurs : *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics : Current Status and Future Perspectives*, volume 200, pages 41–56. Geological Society of London Special Publication, 2002.
- A. J. HAJASH et M. BLOOM : Marine diagenesis of feldspathic sand: A flow-through experimental study at 200°C, 1 kbar. *Chem. Geol.*, 89:359–377, 1991.
- W. HE, A. HAJASH et D. SPARKS : Creep compaction of quartz aggregates: effects of pore-fluid flow - A combined experimental and theoretical study. *Am. J. Sci.*, 303:73–93, 2003.
- R. HELLMANN, J.-P. GRATIER et T. CHEN : Mineral-water interactions and stress: pressure solution of halite aggregates. In G. B. AREHART et J.R. HULSTON, éditeurs : *Water-Rock Interaction WRI-9*, pages 777–780. A. A. Balkema, Rotterdam, 1998.
- R. HELLMANN, P. J. N. RENDERS, J.-P. GRATIER et R. GUIGUET : Experimental pressure solution compaction of chalk in aqueous solutions. Part 1. Deformation examined by SEM, porosimetry, synthetic permeability, and X-ray computerized tomography. In Roland HELLMANN et Scott A. WOOD, éditeurs : *Water-rock Interaction, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A tribute to David A. Crerar*, volume 7, pages 129–152. The Geochemical Society, Special Publication, 2002a.
- R. HELLMANN, P. J. N. RENDERS, J.-P. GRATIER et R. GUIGUET : Experimental pressure solution compaction of chalk in aqueous solutions. part 2. Deformation behavior and chemistry. In Roland HELLMANN et Scott A. WOOD, éditeurs : *Water-rock Interaction, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A tribute to David A. Crerar*, volume 7, pages 129–152. The Geochemical Society, Special Publication, 2002b.
- R. HELLMANN et D. TISSERAND : Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(2):364–383, 2006.
- G. T. HERMAN : *Image Reconstruction from Projections: The fundamentals of Computerized Tomography*. Academic Press, San Francisco, 1980.
- S. H. HICKMAN et B. EVANS : Experimental pressure solution in halite : the effect of grain/interphase boundary structure. *J. Geol. Soc.*, 148(3):549–560, 1991.
- S. H. HICKMAN et B. EVANS : Kinetics of pressure solution at halite-silica interfaces and intergranular clay films. *J. Geophys. Res.*, 100(B7):13113–13132, 1995.
- D. B. HONEYBORNE : The building limestones of france. Rapport technique, Building Research Establishment Report, 1982.
- G. N. HOUNSFIELD : Computerized tranverse axial scanning tomography. *Brit. J. Radiol.*, 46:1016–1022, 1973.
- D. W. HOUSEKNECHT : Intergranular pressure solution in four quartzose sandstones. *J. Sediment. Petrol.*, 58:228–246, 1988.
- I. IOANNOU, W. D. HOFF et C. HALL : On the role of organic adlayers in the anomalous water sorptivity of the lépine limestone. *J. Colloid Interface Sci.*, 279:228–234, 2004.
- J. W. JOHNSON et J. J. NITAO : *Proc. of the 6th International Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies, Kyoto, Japan*, chapitre Reactive transport modeling of geologic CO₂ sequestration at Sleipner. Pergamon, 2002.
- J. W. JOHNSON, E. H. OELKERS et H. C. HELGESON : SUPCRT92: A software package for calculating the standard modal thermodynamic properties of minerals gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0°C to 1000°C. *Computers and Geosciences*, 18:899–947, 1992.

- J. L. KRUMHANSL, H. R. WESTRICH et C. JOVE-COLON : Geochemical implications of CO₂ sequestration in arkosic sandstone reservoirs. *In 2nd annual conference on Carbon Sequestration*, 2003.
- K. S. LACKNER : A guide to CO₂ sequestration. *Science*, 300:1677–1678, 13 june 2003 2003.
- F. K. LEHNER : A model for intergranular pressure solution in open systems. *Tectonophysics*, 245(3-4):153–170, 1995.
- F. K. LEHNER et J. BATAILLE : Non-equilibrium thermodynamics of pressure solution. *Pure and Applied Geophysics*, 122:53–85, 1984.
- D. LOCKNER : Room temperature creep in saturated granite. *J. Geophys. Res.*, 98:475–487, 1993.
- H. A. LUO et G. J. WENG : On Eshelby's inclusion problem in a three-phase spherically concentric solid, and a modification of Mori-Tanaka's method. *Mech. Materials*, 6(4):347–361, 1987.
- R. J. MARTIN et W. DURHAM : Mechanisms of crack growth in quartz. *J. Geophys. Res.*, 80:4837–4844, 1975.
- T. A. MICHALSKE et S. W. FREIMAN : A molecular interpretation of stress corrosion in silica. *Nature*, 295:511–512, 1982.
- R. MOBERG : The Weyburn CO₂ Monitoring and Storage Project. *Greenhouse Issues, IEA Greenhouse Gas R&D*, 57, 2001.
- M. S. PATERSON : Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 11(2):355–389, 1973.
- L. N. PLUMMER et E. BUSENBERG : The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46(6):1011–1040, 1982.
- J.-P. POIRIER : Plastic rheology of crystals. *In* T. J. ARHENS, éditeur : *Mineral physics and crystallography. A handbook of physical constants*. American Geophysical Union, 1995.
- C. PRESTON, M. MONEA, W. JAZRAWI, K. BROWN, S. WHITTAKER, D. WHITE, D. LAW, R. CHALATURNYK et B. ROSTRON : IEA GHG Weyburn CO₂ monitoring and storage project. *Fuel Processing Technology*, 86(14-15):1547–1568, 2005.
- R. RAJ : Creep in polycrystalline aggregates by matter transport through a liquid phase. *J. Geophys. Res.*, 87(2):4731–4739, 1982.
- R. RAJ et C. K. CHYUNG : Solution-precipitation creep in glass ceramics. *Acta Metallurgica*, 29(1):159–166, 1981.
- F. RENARD, D. DYSTHE, J. FEDER, K. BJRLYKKE et B. JAMTVEIT : Enhanced pressure solution creep rates induced by clay particles: Experimental evidence in salt aggregates. *Geophys. Res. Lett.*, 28(7):1295–1298, 2001.
- F. RENARD, E. GUNDERSEN, R. HELLMANN, M. COLLOMBET et Y. LE GUEN : Numerical modeling of carbon dioxide sequestration on the rate of pressure solution creep in limestone: Preliminary results. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60(2):381–399, 2005.
- F. RENARD, P. ORTOLEVA et J.-P. GRATIER : Pressure solution in sandstones: Influence of clays and dependence on temperature and stress. *Tectonophysics*, 280(3-4):257–266, 1997.
- J. RENNER et F. RUMMEL : The effect of experimental and microstructural parameters on the transition from brittle failure to cataclastic flow of carbonate rocks. *Tectonophysics*, 258(1-4), 1996.
- E. H. RUTTER : The kinetics of rock deformation by pressure solution. *Philos. Trans. R. Soc. Lond., A, Mathematical and Physical Sciences*, 283:203–219, 1976.
- E. H. RUTTER : Pressure solution in nature, theory, and experiment. *J. Geol. Soc., London*, 140(5):725–740, 1983.
- C. H. SCHOLZ : Static fatigue of quartz. *J. Geophys. Res.*, 77(4):2104–2114, 1972.
- P. M. T. M. SCHUTJENS : Experimental compaction of quartz sand at low effective stress and temperature conditions. *J. Geol. Soc. London*, 148:527–539, 1991.
- R. H. SIBSON : Earthquakes and rock deformation in crustal fault zones. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 14:149–175, 1986.
- C. J. SPIERS et R. H. BREZESOWSKY : Densification behaviour of wet granular salt: Theory versus experiment. *In* H. KAKIHANA, Jr. H. R. HARDY, T. HOSHI et K. TOYOKURA, éditeurs : *Seventh Symposium on Salt vol. I*, pages 83–92. Elsevier Sciences, Amsterdam, 1993.
- C. J. SPIERS et P. M. T. M. SCHUTJENS : Densification of crystalline aggregates by fluid-phase diffusional creep. *In* D. J. BARBER, éditeur : *Deformation processes in minerals, ceramics and rocks*, volume 1, pages 334–353. Unwin Hyman, London, 1990.
- N. SPYCHER, K. PRUESS et J. ENNIS-KING : CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(16), 2003.
- We. STUMM et J. J. MORGAN : *Aquatic Chemistry 3rd Ed.* Wiley-Interscience, New-York, 1996.

- R. TADA et R. SIEVER : Experimental knife-edge pressure solution of halite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50(1):29–36, 1986.
- R. TADA et R. SIEVER : Pressure solution during diagenesis. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 17:89–118, 1989.
- R. TADA, R. MALIVA et R. SIEVER : A new mechanism for pressure solution in porous quartzose sandstone. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(9), 1987.
- V. VAJDOVA, P. BAUD et T.-F. WONG : Compaction, dilatancy and failure in porous carbonate rocks. *J. Geophys. Res.*, 109(B05204), 2004.
- J. van der LEE : Chess, another speciation and surface complexation computer code. Rapport technique LHM/RD/93/99, CIG-Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 1993.
- W. G. WAWERSIK, J. W. RUDNICKI, P. DOVE, J. HARRIS, J. M. LOGAN, L. PYRAK-NOLTE, J. Franklin .M. ORR, P. J. ORTOLEVA, F. RICHTER, N. R. WARPINSKI, J. L. WILSON et T. f. WONG : Terrestrial sequestration of CO₂: An assessment of research needs. In R. DMOWSKA, éditeur : *Advances in Geophysics*, volume 43, pages 97–177. Havard University, Cambridge, MA, USA, 2001.
- P. K. WEYL : Pressure solution and the force of crystallization - a phenomenological problem. *J. Geophys. Res.*, 64(11):2001–2025, 1959.
- S. G. WHITTAKER et B. ROSTRON : *Geological Storage of CO₂ in a Carbonate Reservoir within the Williston Basin, Canada: An Update*, chapitre D1-1. Elsevier, 2002.
- T. WOLERY : EQ3/6: A software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide. Rapport technique UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory, USA, 1992.
- T.-F. WONG, C. DAVID et W. ZHU : The transition from brittle faulting to cataclastic flow in porous sandstones: Mechanical deformation. *J. Geophys. Res.*, 102(B2):3009–3025, 1997.
- X. ZHANG et C. J. SPIERS : Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of the pore fluid chemistry. *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.*, 42(7-8):950–960, 2005.
- S. ZOUBSTOV, F. RENARD, J.-P. GRATIER, R. GUIGUET, D. K. DYSTHE et V. TRASKINE : Experimental pressure solution creep of polymineralic aggregates. *Tectonophysics*, 385:45–57, 2004.

	Estailades	Lavoux W526	Lavoux W520	Sandstone
Porosity (%)	30.6	22	24	15.8
Permeability (mD)	270	8.9	14.1	461
LOI (% mass)	43.475	43.650	43.650	4.840
CaO (% mass)	55.683	55.119	55.119	2.942
MgO (% mass)	0.355	0.437	0.437	1.541
SiO ₂ (% mass)	0.359	0.385	0.385	82.244
K ₂ O (% mass)	0.015	0.023	0.023	2.464
Na ₂ O (% mass)	0.021	0.026	0.026	0.128
Al ₂ O ₃ (% mass)	0.039	0.074	0.074	4.76

Table 1: Petrophysical characteristics and chemical compositions measured by X-ray fluorescence. LOI denotes loss on ignition.

Rock sample	Estailades		Lavoux W526	Lavoux W520	Sandstone
Fluid P _{CO₂}	low P _{CO₂}	high P _{CO₂}	high P _{CO₂}	low P _{CO₂}	high P _{CO₂}
σ_1 (MPa)	8.9	10.0	16.3	16.3	16.0
σ_3 (MPa)	7.3	8.5	12.0	11.6	10.2
p_f (MPa)	5.9	7.8	7.9	7.9	8.3
σ_e (MPa)	1.9	1.2	5.5	5.3	3.8
P _{CO₂} (MPa)	10 ^{-4.5}	7.8	7.9	10 ^{-4.5}	8.3
T (°C)	25	80	40	40	40
[NaCl] (mol.l ⁻¹)	0	0	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²
Fluid flow (m ³ .s ⁻¹)	8.33 × 10 ⁻¹¹	8.33 × 10 ⁻¹¹	8.33 × 10 ⁻¹¹	8.33 × 10 ⁻¹¹	8.33 × 10 ⁻¹¹
Residence time (h)	20.5	20.5	12.8	14.0	10.0
Fluid velocity (m.s ⁻¹)	6 × 10 ⁻⁷	6 × 10 ⁻⁷	1 × 10 ⁻⁶	9 × 10 ⁻⁷	1.4 × 10 ⁻⁶

Table 2: Experimental parameters during compaction.

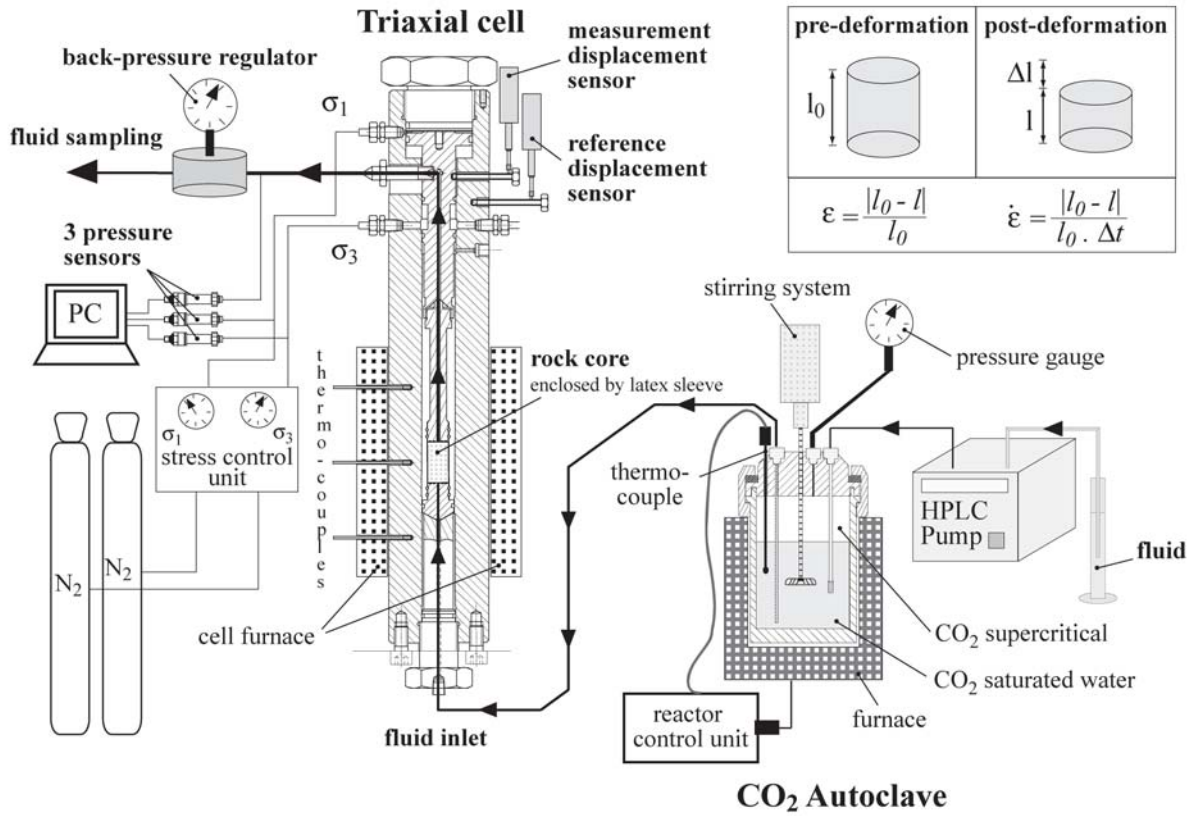


Figure 1: Triaxial cell used for measuring uniaxial strain in presence $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ fluids. Vertical stress σ_1 , lateral stress σ_3 ($=\sigma_2$), temperature, fluid pressure p_f , and injection rate were all separately controlled and measured. High P_{CO_2} fluids were prepared in separate autoclave. Inset shows expressions for strain, ϵ and strain rate, $\dot{\epsilon}$.

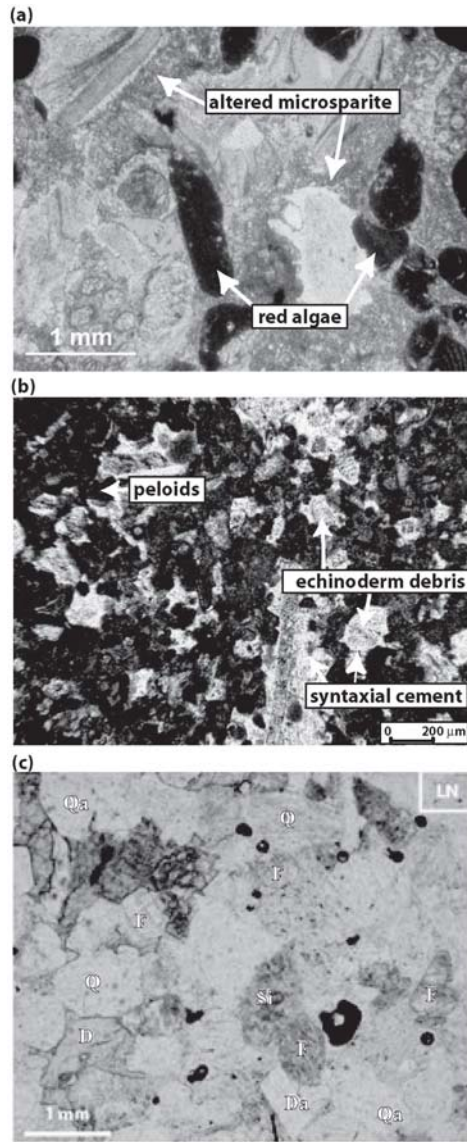


Figure 2: Thin sections of rock samples (a) Estailades limestone sample is composed of red algae debris (dark grains), and calcic shells embedded into a microsparitic cement (blue is the epoxy resin); (b) Lavoux limestone contains echinoderm clasts and calcic peloids embedded into a calcite cement (red is epoxy resin); (c) arkosic sandstone composed of quartz and feldspar grains cemented dolomite and lesser amounts of calcite. (D: dolomite, Da: idiomorphic dolomite, F: feldspar, Q: quartz, Qa: idiomorphic quartz, Si: chalcedony).

	Dry (s^{-1})	Low P_{CO_2} fluid flow (s^{-1})	Low P_{CO_2} no flow (s^{-1})	High P_{CO_2} fluid flow (s^{-1})	High P_{CO_2} no flow (s^{-1})
Estailades	1.0×10^{-12} day 35–58	1.9×10^{-11} day 198–221	—	1.0×10^{-10} day 366–370	3.0×10^{-11} day 475–495
Lavoux - W526	≈ 0 day 53–74	—	—	4.5×10^{-10} day 209–258	1.0×10^{-10} day 120–175
Lavoux - W520	1.1×10^{-11} day 26–41	2.6×10^{-10} day 231–282	8.1×10^{-11} day 200–230	—	—
Sandstone	—	—	—	2.3×10^{-11} day 59–134	4.6×10^{-12} day 153–161

Table 3: Average strain rates with indicated time ranges.

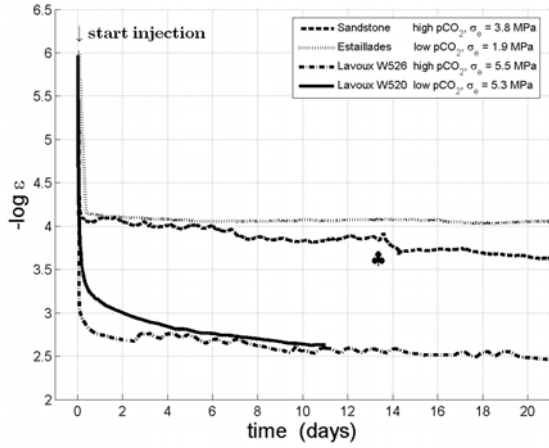


Figure 3: Initial compaction induced by injection of fluids into dry, stressed samples. The initial strains were not dependent on P_{CO_2} , but were strongly correlated with mineralogy and effective stress. ♣ : fluid pressure variation

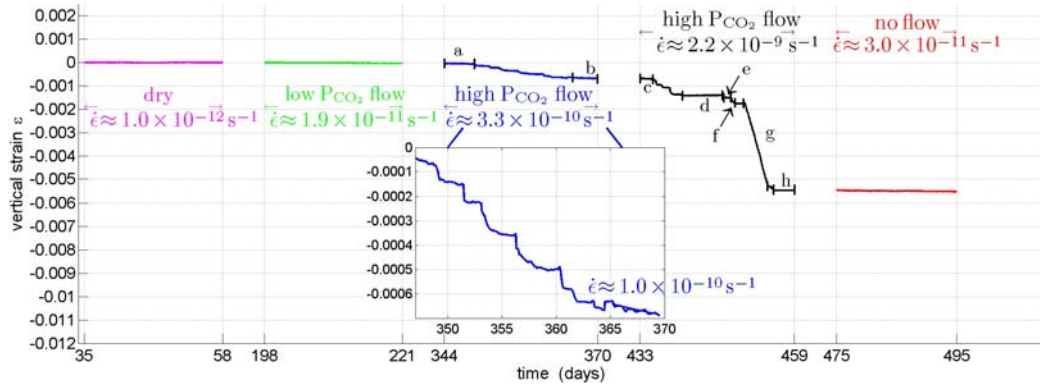


Figure 4: Vertical uniaxial deformation of Estailades limestone sample. Separate ϵ -time segments representative of five experimental periods during which average strain rates were determined (indicated directly in the diagram above). Time periods where no data are shown represent non stable-conditions due to experimental parameter changes (fluid P_{CO_2} , temperature, σ_e). The magenta curve represents dry deformation under stress. Injection of water at low P_{CO_2} (green curve) followed, causing compaction and increasing the strain rate by one order of magnitude. A simultaneous change in temperature (25 to 80 °C) and injection of high P_{CO_2} water (blue curve) caused a significant increase in strain and strain rate, characterized by a staircase pattern of alternating moderate strain rates and sudden transient strain rate increases. The strain rate behavior was amplified further on in time (black curve), especially noteworthy at 450-454 days. The strain rate decreased and became steady again (red curve) when the injection of high P_{CO_2} water was stopped. A few individual strain rate estimates for the high P_{CO_2} regime (blue and black curves) are listed here (strain rate intervals on diagram): a. $\dot{\epsilon} = 1.5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ b. $\dot{\epsilon} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ c. $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ d. $\dot{\epsilon} = -4 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ e. $\dot{\epsilon} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ f. $\dot{\epsilon} = -6.3 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ g. $\dot{\epsilon} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ h. $\dot{\epsilon} = 0.0 \text{ s}^{-1}$, note that $\dot{\epsilon} < 0$ indicates vertical dilation.

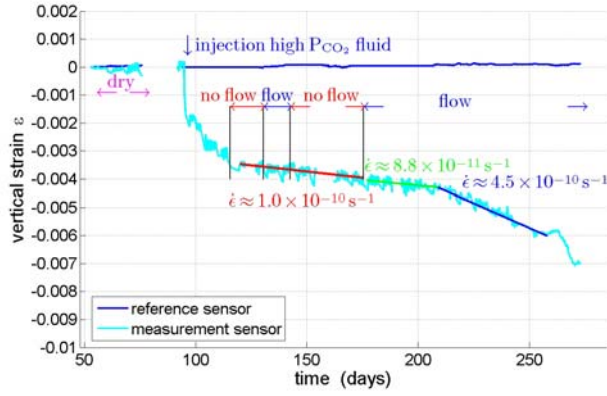


Figure 5: Vertical uniaxial strain deformation measured for Lavoux W526 sample in the absence of fluid and during injection of high P_{CO_2} saline fluid (cyan curve). Time periods with no data represent non stable conditions associated with parameter changes. The red time period ϵ includes a short flow period. Notice that the renewed injection of high P_{CO_2} saline solution caused large increase in $\dot{\epsilon}$, but after time lag of ≈ 40 days. The end of the experiment was marked by a sudden, rapid increase in strain and strain rate.

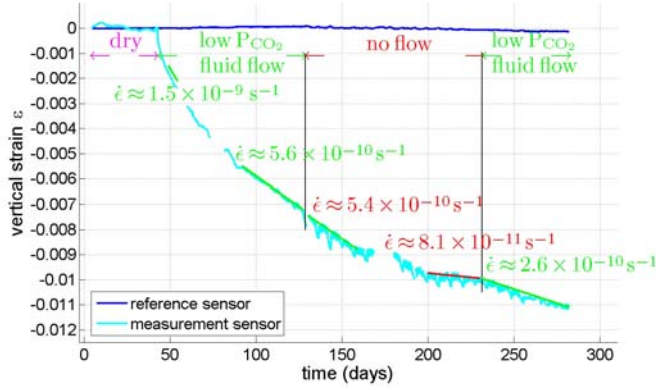


Figure 6: Vertical uniaxial strain measured for Lavoux W520 limestone (green line) compared to reference displacement sensor (blue line). At dry conditions under stress no measurable compaction occurred. Time periods with no data represent non stable conditions associated with parameter changes. Injection of low P_{CO_2} saline fluid caused immediate compaction; the strain rate gradually decreased with time. Stopping the injection had no effect on $\dot{\epsilon}$ until \approx day 170. Loss of data at $t = 168$ day resulted in an artefactual strain plateau. Renewal of fluid injection caused an immediate increase in $\dot{\epsilon}$ at end of experiment.

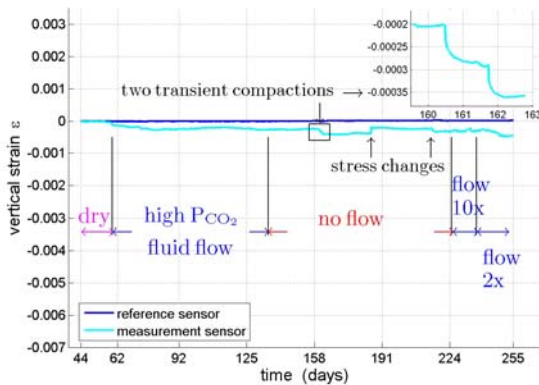


Figure 7: Vertical strain measured on arkosic sandstone. No measurable strain was detected at dry conditions. Injection of high P_{CO_2} saline solution cause measurable strain to occur. Two sudden transient strain events occurred at days 160.5 and 161.8. A short period of vertical stress decrease and increase resulted in immediate responses in the strain curve. When flow was re-initiated, injection rate was 10x and the 2x the initial rate.

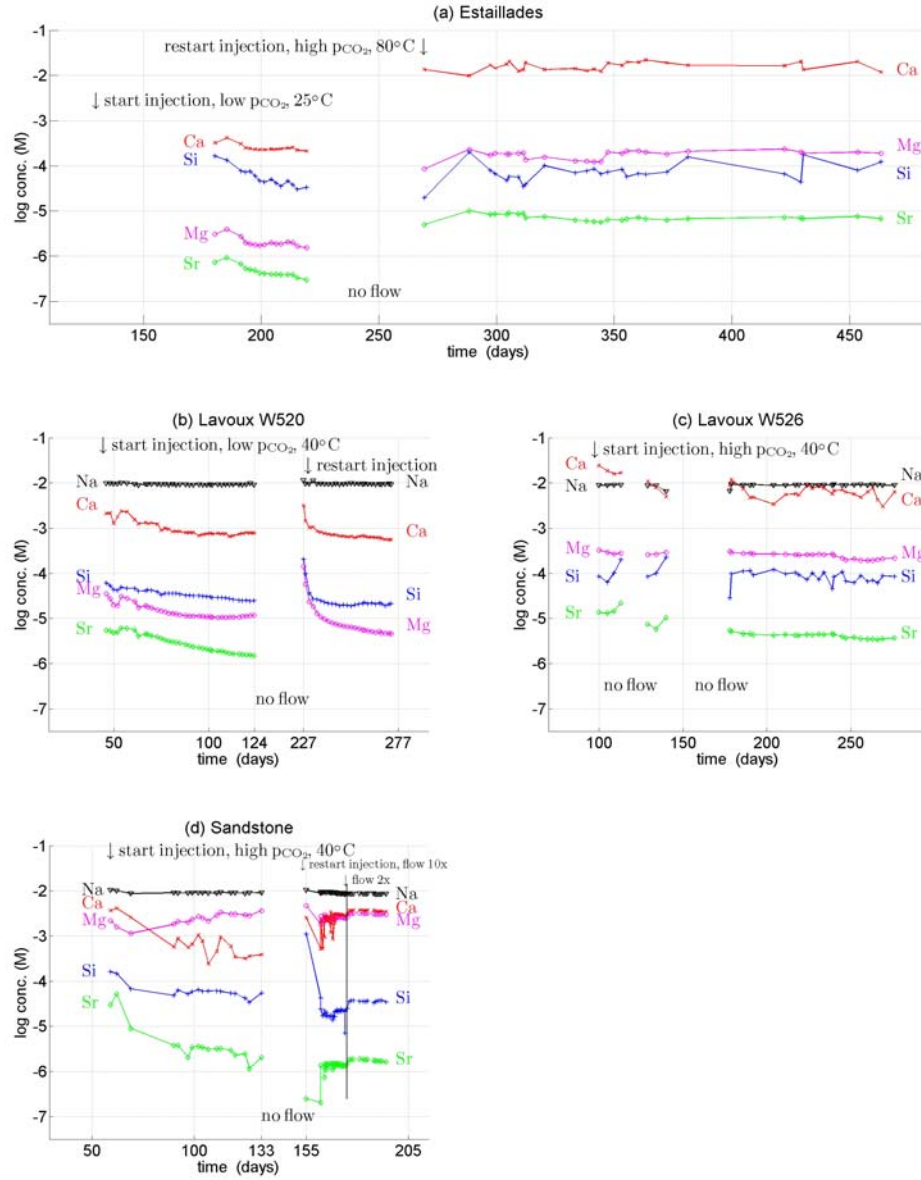


Figure 8: Time evolution of aqueous concentrations of selected elements collected at exit of triaxial cell. Fluid P_{CO_2} , temperature, and period of no flow indicated directly on diagrams. After re-initiation of injection, elemental concentrations of the first sample taken were used to estimate concentrations of pore fluids during the preceding no-flow condition.

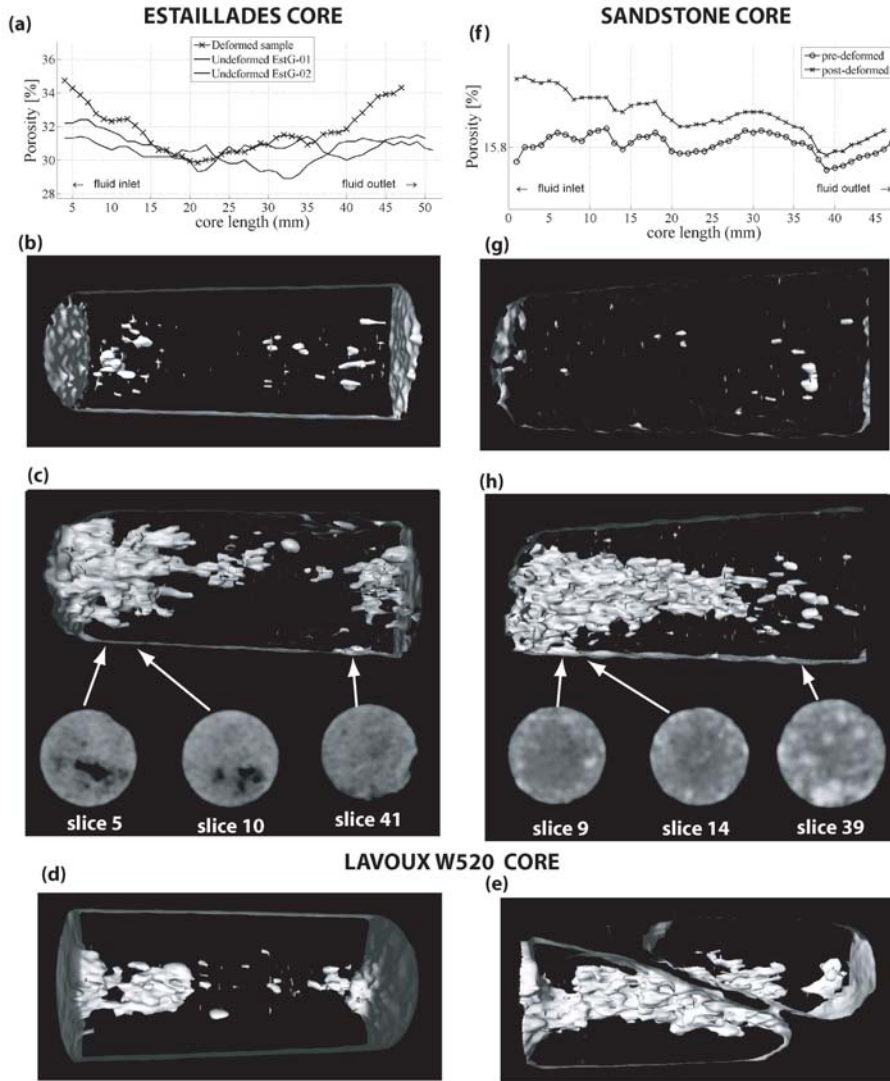


Figure 9: X-ray computed tomography (CT) profiles and images of samples before and after deformation. All core lengths equalled 45-50 mm. (a) CT-based porosity profile of deformed Estaillasses limestone, compared to 2 different undeformed samples. Note elevated porosities in inlet and outlet regions after deformation. (b) CT image (1600 attenuation) of an Estaillasses limestone before deformation (corresponds to porosity profile EstG-02 in (a)). (c) CT image (1600 attenuation) of deformed Estaillasses limestone (different sample than in (b)). Note CT density slices and locations on core. (d) CT image (1965 attenuation) of Lavoux W520 before deformation. (e) CT image (1965 attenuation) of same Lavoux W520 after deformation. Note development of axial porosity. Non-continuity of sample due to post-experiment shear damage. (f) CT-based porosity profile of sandstone before and after deformation. Pre-deformation porosity based on independent measurement, post-deformation porosity cannot be quantified due to lack of CT calibration. (g) CT image (1290 attenuation) of sandstone before deformation. (h) CT image (1290 attenuation) of same sandstone after deformation, showing extensive axial porosity development. Note CT density slices and locations on core.

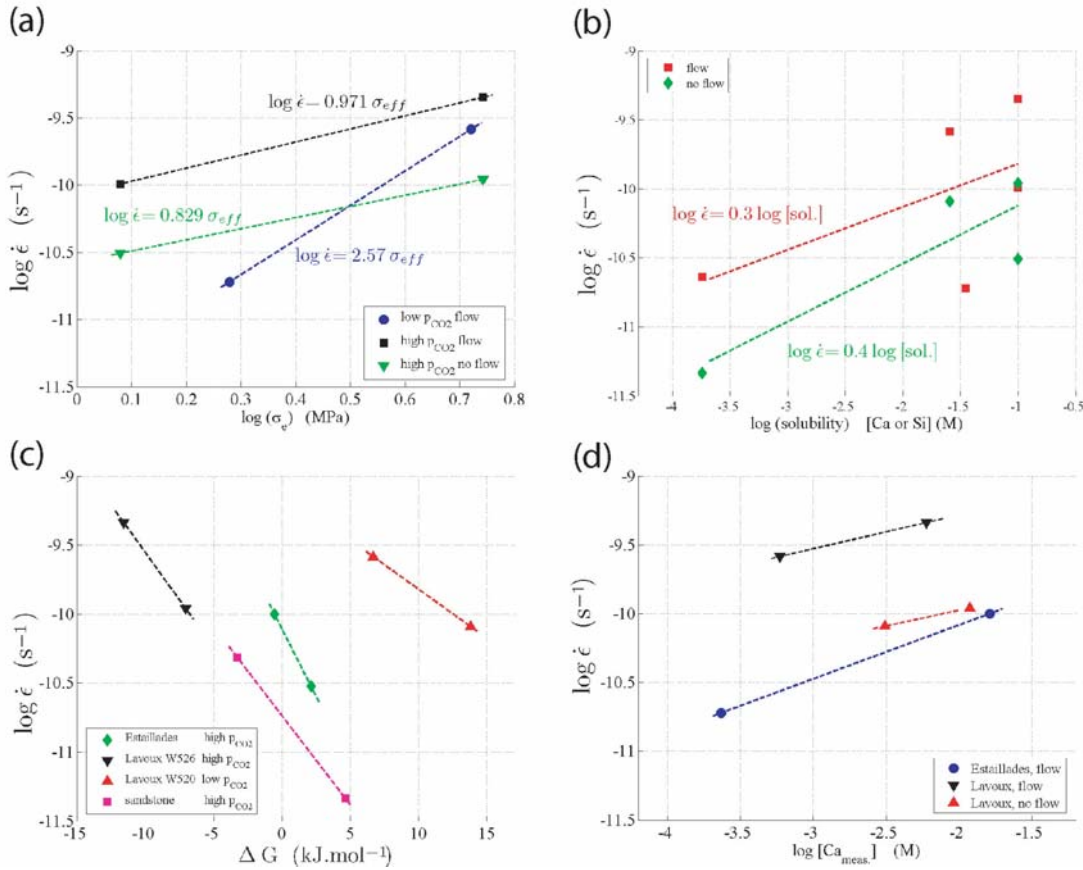


Figure 10: (a) $\dot{\epsilon}$ as a function of σ_e . The 3 separate data sets represent limestone deformation in the presence of water at low P_{CO_2} -flow; high P_{CO_2} -flow; and high P_{CO_2} -no flow conditions. Slopes range from 0.8 to 2.6, such values are typical for PSC deformation. (b) $\dot{\epsilon}$ as a function of calcite and quartz solubility (expressed in terms of [Ca] and [Si]), which is controlled by fluid P_{CO_2} . The 2 data sets represent fluid flow and no-flow deformation conditions. Data pairs with the lowest solubility represent the sandstone, the intermediate solubility data represent the limestone at low P_{CO_2} , and the highest solubility data represent limestones at high P_{CO_2} . Note also that flow strain rates were always higher than their no-flow counterparts. The measured slopes equal 0.3 and 0.4 for the flow and no-flow regimes, respectively. (c) $\dot{\epsilon}$ as a function of solution saturation expressed in terms of ΔG for calcite and quartz dissolution. The 4 data groups represent the 3 limestone samples and the sandstone, and each data pair represents flow and no-flow conditions. Negative values of ΔG denote fluid undersaturation, positive values supersaturation. Negative slopes indicate that with increasing pore fluid saturation, the strain rate decreases. (d) $\dot{\epsilon}$ as a function of output [Ca] for the 3 limestones. The 3 data groups represent Estailades at low P_{CO_2} , high P_{CO_2} , flow; Lavoux low P_{CO_2} , high P_{CO_2} , flow; Lavoux low P_{CO_2} , high P_{CO_2} , no flow. For any data pair, the positive slopes indicate that the rate of compaction was always greater at conditions of high P_{CO_2} .

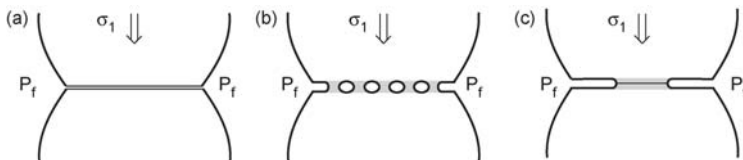


Figure 11: Schematic illustrations of the 3 different PSC mechanisms. (a) “thin fluid film” model: thin adsorbed intergranular fluid film supports normal stress, with dissolution and diffusion occurring within the film. (b) “island-channel” model: multiple island structures separated by channels containing fluid at pore pressure; stressed islands dissolve preferentially until plastic or brittle failure occurs. (c) “free face and plastic deformation” model: dissolution occurs exclusively at free faces in pore fluid; once a critical stress is reached, the intergranular supporting ‘neck’ fails by plastic or brittle deformation, leading to compaction. Figure adapted from Tada *et al.* (1987).

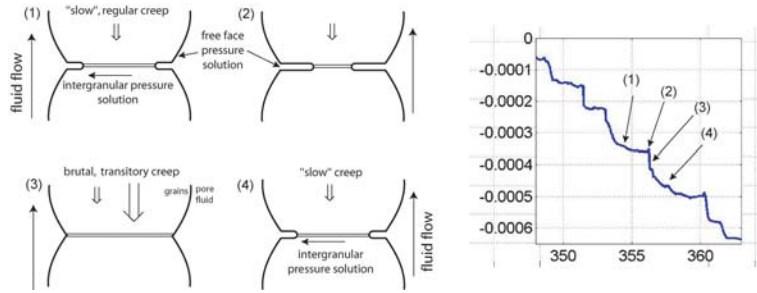


Figure 12: Schematic illustration of the cyclical strain mechanism proposed in this study. (1) Dissolution occurs predominantly in pores spaces. “Thin fluid film” intergranular pressure solution (IPS) is responsible for measured compaction. (2) Undercutting of the supporting ‘neck’ region continues by dissolution, IPS remains active. (3) As the ‘neck’ diameter continuously decreases, a critical yield stress is reached, causing a short episode of rapid plastic or brittle compaction. (4) A new deformation cycle starts. This cyclical deformation is envisaged to occur at a sample scale. Figure modified from Tada *et al.* (1987).

[kJ.mol ⁻¹]	ΔG Calc.	ΔG Dolo.	ΔG Quartz	ΔG Chalc.	ΔG Crist.	ΔG Arag.
Estai. - low P _{CO₂} - flow	+1.52	-2.20	-2.36	-3.91	-5.51	+0.69
Estai. - low P _{CO₂} - no flow	+2.94	+0.52	-2.46	-4.01	-5.60	+2.12
Estai. - high P _{CO₂} - flow	-0.56	-4.69	-5.79	-7.33	-8.82	-1.52
Estai. - high P _{CO₂} - no flow	+2.12	-0.46	-0.30	-1.14	-3.33	+1.15
W520 - low P _{CO₂} - no flow	+13.81	+28.04	-8.83	-10.38	-11.94	+12.94
W520 - low P _{CO₂} - flow	+6.68	+8.78	-7.36	-8.91	-10.47	+5.81
W526 - high P _{CO₂} - flow	-11.59	-23.97	-2.00	-3.55	-5.12	-12.45
W526 - high P _{CO₂} - no flow	-7.07	-16.18	-1.69	-3.24	-4.80	-7.93
sandstone - high P _{CO₂} - flow ini.	-20.45	-28.03	-3.29	-4.84	-6.40	-21.32
sandstone - high P _{CO₂} - no flow	-13.87	-16.89	+4.46	+3.09	+1.52	-14.03
sandstone - high P _{CO₂} - flow 10x	-13.99	-20.70	-5.50	-7.05	-8.61	-14.86
sandstone - high P _{CO₂} - flow 2x	-12.67	-18.10	-4.26	-5.81	-7.37	-13.52

Table 4: Chemical saturation state, based on the output chemistry, expressed in term of Gibbs free energy of reaction (ΔG) for some common mineral phases relevant to limestone and sandstone deformation. Negative ΔG values indicate undersaturation, positive values indicate supersaturation. Calc.: calcite; Dolo.: dolomite; Chalc.: chalcedony; Crist.: cristobalite; Arag.: aragonite

Chapitre 7

Modélisation par éléments finis de la déformation élastique à l'échelle de l'échantillon

Résumé

Au cours de l'expérience sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estaillades, suite à l'injection des différents fluides, la porosité de l'échantillon a augmenté. Consécutivement à cette augmentation, les propriétés mécaniques de la roche, en particulier ses propriétés élastiques, ont varié au cours du temps. Sous une contrainte constante, si le module de Young de la roche diminue, la déformation de l'échantillon augmente, et peut donc expliquer une partie de la déformation mesurée pendant l'expérience.

Afin de quantifier la part de la déformation pouvant être attribuée à l'évolution des propriétés élastiques de la roche, une modélisation a été mise en place en utilisant la méthode des éléments finis. Cette modélisation prend en compte l'augmentation de porosité, mesurée en fin d'expérience, afin d'en déterminer les conséquences sur la déformation. Les simulations ont lieu dans une géométrie 2D, avec des dimensions similaires à celles de l'échantillon n°1 de calcaire des Estaillades. Les contraintes et les conditions aux limites étaient les mêmes que pendant l'expérience. Pour les simulations, la roche a été considérée comme homogène, isotrope et parfaitement élastique et l'hypothèse d'une déformation plane a été faite. Pour prendre en compte l'augmentation de la porosité, seul le module de Young a été diminué ; le coefficient de Poisson a été supposé constant.

Les résultats montrent que la déformation induite par une diminution du module de Young de la roche est au moins un ordre de grandeur inférieure à la déformation mesurée expérimentalement sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estaillades. La déformation élastique induite par une diminution du module de Young de la roche peut donc être supposée négligeable par rapport aux déformations induites par d'autres mécanismes de déformation.

7.1 Objectif de la modélisation

Au cours de l'expérience avec l'échantillon n°1 de calcaire des Estaillades, suite aux réactions chimiques entre les fluides et la roche, la porosité de l'échantillon a augmenté (section 5.3). Cette augmentation de la porosité a modifié les propriétés mécaniques de la roche au cours du temps, et, en particulier, peut avoir diminué la valeur du module de Young. Si tel est le cas, la déformation de la roche a progressivement augmenté, et cela, même si les contraintes

sont restées constantes. La diminution des propriétés mécaniques de la roche pourrait ainsi expliquer une partie de la déformation mesurée.

La modélisation numérique de l'expérience menée avec l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades a pour objectif d'estimer quelle part de la déformation peut être attribuée à l'évolution des propriétés élastiques de la roche, suite à l'augmentation de la porosité.

Ce travail de modélisation a été possible grâce à une bourse Eurodoc de la région Rhône-Alpes, qui vise à favoriser la mobilité des doctorants. Le code est ainsi le fruit d'une collaboration avec le laboratoire **Physics of Geological Processes** d'Oslo, et, en particulier, avec le professeur Yuri Y. Podladchikov.

7.2 Les simulations

Les simulations ont été effectuées à l'échelle de l'échantillon. La géométrie utilisée pour les simulations a les mêmes dimensions que celles de l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, soit 50 mm de hauteur et 24 mm de diamètre. Les simulations ont été réalisées en deux dimensions, sur une section longitudinale de l'échantillon. Pour cela, j'ai écrit un code de déformation élastique par éléments finis sous Matlab.

Seule l'évolution des propriétés mécaniques a été considérée. Les simulations se sont déroulées en deux étapes, tout d'abord on a calculé la déformation initiale de l'échantillon, en prenant les propriétés mécaniques de la roche saine, c'est la déformation de "référence". Puis, dans une seconde étape, la déformation de l'échantillon est calculée avec les propriétés mécaniques de la roche altérée (module de Young diminué). La comparaison des résultats obtenus pendant chacune des étapes de calcul permet ainsi de déterminer la déformation induite par la modification des propriétés mécaniques de la roche.

Les résultats des simulations sont finalement comparés aux résultats expérimentaux, afin d'évaluer quelle part de la déformation mesurée expérimentalement peut être expliquée par la diminution du module de Young de la roche au cours des injections.

7.3 Le maillage du domaine

L'utilisation de la méthode des éléments finis implique de diviser le domaine d'étude en un grand nombre de sous-domaines, chaque sous-domaine est appelé "éléments finis". Il convient ensuite de trouver, sur chaque sous-domaine, une solution valable et continue, qui sera alors la solution du domaine d'origine.

Plus le nombre de sous-domaine est important, plus la solution sera proche de la solution exacte, mais aux dépens du temps de calcul. Pour nos simulations, la taille des sous-domaines est de 1 mm \times 1 mm, soit un total de 1200 éléments : 50 éléments sur la hauteur, et 24 éléments sur la largeur (Figure 7.1). Pour l'étude présentée ici, ce maillage permet une précision suffisante pour un temps de calcul de quelques secondes.

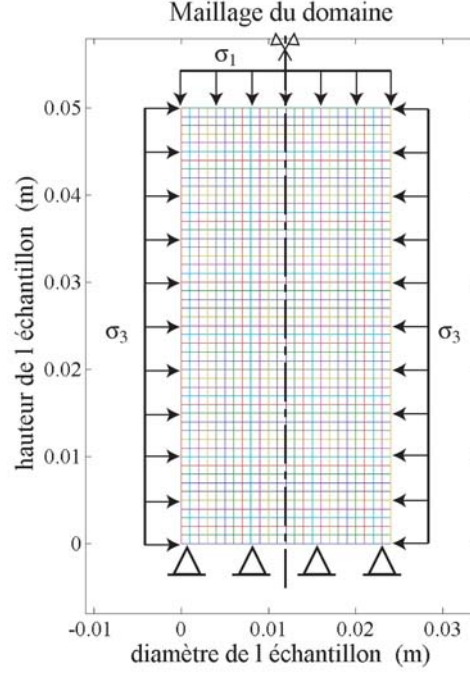


Figure 7.1: Représentation du maillage utilisé pour les simulations en éléments finis. Les dimensions du domaine sont les mêmes que celles de l'échantillon n° 1 de calcaire des Estaillades : 50 mm de hauteur et 24 mm de diamètre. Le maillage est composé de mailles de 1 mm de côté.

7.4 Loi de comportement élastique

Il faut à présent attribuer à chaque sous-domaine une loi de comportement qui va régir sa déformation dans les conditions qui lui seront imposées. Pour les simulations, seul le comportement élastique de la roche a été pris en compte. La roche est considérée comme homogène et isotrope.

Tout d'abord, les équations d'équilibre permettent de s'assurer que chaque sous-domaine est à l'équilibre. En deux dimensions les équations sont de la forme :

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + f_x = 0 \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + f_y = 0 \end{cases}$$

avec σ_x , σ_y , τ_{xy} , les contraintes verticale, horizontale et de cisaillement appliquées sur l'élément considéré ; f_x et f_y sont les forces de volume agissant sur ce même élément.

À ce premier jeu d'équation, s'ajoutent les équations qui traduisent le comportement élastique linéaire de chaque élément du domaine. Cette relation relie la contrainte aux déplacements, par l'intermédiaire de la matrice de rigidité, $[D]$, représentant les propriétés mécaniques de la roche :

$$\{\sigma\} = [D] \cdot \{\epsilon\}$$

avec $\{\sigma\} = \{\sigma_x \ \sigma_y \ \tau_{xy}\}^T$, le vecteur des contraintes, et $\{\epsilon\} = \{\epsilon_x \ \epsilon_y \ \gamma_{xy}\}^T$, le vecteur des déformations (déformation verticale, horizontale et de cisaillement). Les propriétés élastiques de la roche sont données par la matrice de rigidité $[D]$:

$$[D] = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1 & \frac{\nu}{(1-\nu)} & 0 \\ \frac{\nu}{(1-\nu)} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \end{bmatrix}$$

avec E , le modules de Young (Pa), et ν , le coefficient de Poisson (sans dimension). Etant donné la géométrie du domaine considéré, l'hypothèse d'une déformation plane a été faite : la déformation selon \vec{z} (perpendiculaire au plan) est nulle.

7.5 Conditions aux limites - Conditions initiales

Les conditions aux limites des simulations sont les plus proches de celles des expériences. Les déplacements verticaux sont bloqués sur la partie inférieure de l'échantillon. Et les déplacements horizontaux sont bloqués sur tout l'axe de symétrie de l'échantillon.

Les contraintes sont imposées sur la surface supérieure et sur les surfaces latérales de l'échantillon, leurs valeurs correspondent à celles appliquées sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades pendant l'injection du fluide à forte p_{CO_2} . La contrainte verticale était de : $\sigma_1 = 10$ MPa et la contrainte horizontale de : $\sigma_3 = 8,5$ MPa (Tableau 3.5).

7.6 Estimation des propriétés élastiques de la roche en fonction de la porosité

Comme les propriétés élastiques de l'échantillon n'ont pas été mesurées précisément avant et après les expériences, le concept du milieu effectif a été utilisé pour les estimer.

7.6.1 Les milieux effectifs

Les roches sont des milieux hétérogènes, dont les hétérogénéités varient en fonction de l'échelle choisie. Pour tenter de connaître, à l'échelle macroscopique, les propriétés d'une roche, différentes méthodes existent pour calculer les propriétés du milieu effectif homogène correspondant au volume de roche considéré. Ces méthodes permettent ainsi d'approcher les propriétés mécaniques d'une roche hétérogène dont les propriétés ne peuvent être connues directement. Pour cela, certaines informations sont nécessaires, en particulier : (1) la fraction volumique de chaque constituant et (2) leurs propriétés mécaniques. Ces deux paramètres sont essentiels pour permettre une première approche des propriétés mécaniques du milieu effectif d'une roche formée de plusieurs constituants.

Le concept de milieu effectif n'est utilisable que si une roche, hétérogène à petite échelle, paraît cependant homogène à "grande échelle". Pour la détermination des propriétés effectives d'une roche, l'hypothèse est également faite que la roche est isotrope et élastique, comme chacun de ses constituants (Guéguen et Palciauskas, 1992).

7.6.2 Milieu à deux composants

Une version simplifiée de la méthode de Luo et Weng (1987) a été utilisée pour estimer les propriétés effectives du calcaire des Estailades. Dans la configuration dans laquelle cette

formule a été utilisée, le milieu est considéré comme composé d'une matrice, contenant une certaine quantité d'inclusions (Figure 7.2). Cette méthode suppose que les inclusions représentent un faible volume par rapport à la matrice, et qu'elles sont réparties de manière homogène dans la matrice. Pour le calcaire des Estailades, la matrice est formée par la calcite, et la porosité (remplie d'eau) représente les inclusions.

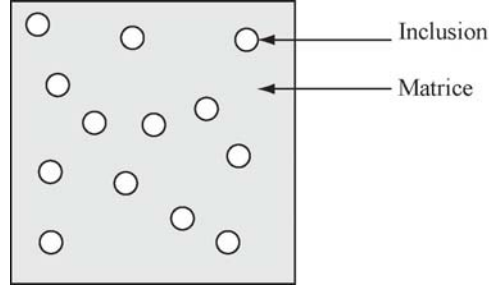


Figure 7.2: Schéma d'un milieu effectif à deux composants. Le milieu est formé d'une matrice, dans laquelle sont dispersées des inclusions. Pour le calcaire des Estailades, les grains de calcite composent la matrice, et la porosité est représentée par les inclusions.

Par la méthode de [Luo et Weng \(1987\)](#), les modules effectifs élastiques de compressibilité, K_{eff} , et de cisaillement, G_{eff} du milieu effectif sont déterminés en fonction de la fraction volumique des inclusions, C_i , et des propriétés mécaniques de chaque composant : la calcite pour la matrice (indice m), et l'eau contenue dans les pores pour les inclusions (indice i). Les modules de compressibilité et de cisaillement sont alors donnés par les équations suivantes :

$$\frac{K_{eff}}{K_m} = 1 + \frac{C_i(K_i - K_m)}{(1 - C_i)\alpha(K_i - K_m) + K_m} \quad (7.1)$$

$$\frac{G_{eff}}{G_m} = 1 + \frac{C_i(G_i - G_m)}{(1 - C_i)\beta(G_i - G_m) + G_m} \quad (7.2)$$

avec α et β définis par les relations :

$$\alpha = \frac{1(1 + \nu_m)}{3(1 - \nu_m)} \quad (7.3) \quad \beta = \frac{2(4 - 5\nu_m)}{15(1 - \nu_m)} \quad (7.4)$$

Le module de Young et le coefficient de Poisson effectifs peuvent alors être calculés par les relations :

$$E_{eff} = \frac{9K_{eff}G_{eff}}{3K_{eff} + G_{eff}} \quad (7.5) \quad \nu_{eff} = \frac{3K_{eff} - 2G_{eff}}{2(3K_{eff} + G_{eff})} \quad (7.6)$$

7.6.2.1 Propriétés effectives élastiques de la roche saine

A l'état initial, la composition du calcaire des Estailades peut être simplifiée ainsi : 69,4% de grains de calcite CaCO_3 et 30,6% de porosité. Les propriétés de chacune des phases sont : $K_{\text{CaCO}_3} = 74$ GPa et $G_{\text{CaCO}_3} = 27,5$ GPa pour la calcite, et $K_{\text{eau}} = 2,2$ GPa et $G_{\text{eau}} = 0$ GPa pour l'eau contenue dans la porosité (Fjaer *et al.*, 1996).

A partir des équations précédentes, les modules de compressibilité et de cisaillement effectifs de la roche sont donc $K_{\text{eff}} = 34,0$ GPa et $G_{\text{eff}} = 15,1$ GPa, et les propriétés élastiques correspondantes sont : $E_{\text{eff}} = 39,4$ GPa et $\nu_{\text{eff}} = 0,31$.

Valeurs expérimentales : La valeur du module de compressibilité du milieu effectif est supérieure à celle obtenue expérimentalement lors de tests mécaniques à l'IFP sur un échantillon de calcaire des Estailades d'une porosité de 29% (données fournies par Elisabeth Bemer). Lors de ces tests, le module de compressibilité était de $K_{\text{exp}} \approx 6,6$ GPa, ce qui correspond, pour un coefficient de Poisson de $\nu = 0,22$, à un module de Young de $E_{\text{exp}} = 11,1$ GPa.

La différence peut s'expliquer par la simplicité du modèle de milieu effectif utilisé, qui ne prend pas en compte, entre autres, les détails de l'assemblage des grains, ni les différentes tailles de grains, ni la présence de grains micro poreux,... Par ailleurs, la porosité du calcaire des Estailades est relativement élevée, alors qu'une hypothèse du modèle est que les inclusions ne représentent qu'un faible volume.

7.6.2.2 Propriétés effectives élastiques de la roche altérée

Un des effets de l'injection des fluides est la dissolution de la calcite, et donc une augmentation de la porosité. La proportion des inclusions a donc augmenté au cours des injections. Les mesures par tomographie à rayons X ont montré que la porosité dans l'échantillon de calcaire des Estailades a augmenté d'environ 4% du côté de l'entrée du fluide (partie 5.3). Afin de se placer dans la configuration la plus défavorable, une simulation a été effectuée en supposant que l'augmentation de 4% était homogène dans tout l'échantillon. La part des inclusions augmente donc de 30,6% à 34,6%. Avec cette nouvelle proportion, les modules effectifs de compressibilité et de cisaillement sont : $K_{\text{eff}} = 30,9$ GPa et $G_{\text{eff}} = 13,8$ GPa, et le module de Young correspondant est de $E_{\text{eff alt}} = 36,1$ GPa (soit une diminution d'environ 9%). Le coefficient de Poisson reste le même.

Valeurs expérimentales : La valeur du module de compressibilité de l'échantillon après les expériences n'a pas été mesurée. Une valeur "expérimentale" du module de Young de la roche altérée a cependant été estimée. Pour une certaine augmentation de porosité, le module de Young de la roche, après expérience, a été supposé égal à sa valeur initiale diminuée de la même variation que celle calculée par la méthode du milieu effectif. Ainsi, pour une augmentation globale de porosité de 4%, le module de Young expérimental de la roche est diminué de 9% (valeur obtenue par la méthode du milieu effectif). Le module de Young décroît donc de 11,1 GPa à 10,1 GPa. Cette méthode a été utilisée pour n'importe quelle augmentation de porosité.

7.6.2.3 Simulations effectuées

Une première simulation a tout d'abord été effectuée pour tester le code. Cette simulation a consisté à reproduire la déformation mesurée lors du chargement de l'échantillon n°1 de

calcaire des Estaillades.

Ensuite, afin d'évaluer l'augmentation de la déformation induite par l'augmentation de la porosité, deux simulations ont été effectuées : une première simulation en utilisant les propriétés mécaniques calculées par la méthode du milieu effectif, puis, une deuxième simulation en utilisant les propriétés élastiques "expérimentales", mesurées à partir de la courbe de chargement de l'échantillon.

Enfin, une dernière simulation a été effectuée pour évaluer l'effet de l'augmentation hétérogène de la porosité au sein de l'échantillon, en particulier du côté où est injecté le fluide.

7.7 Résultats des simulations

7.7.1 Validation du code : déformations expérimentales vs. déformations numériques

Lors de la mise sous contrainte de l'échantillon n°1 de calcaire des Estaillades, la déformation a progressivement augmenté avec l'augmentation des contraintes (Figure 7.3). A la fin de cette étape, les contraintes étaient égales à $\sigma_1 = 8,9$ MPa et $\sigma_3 = 7,1$ MPa, ce qui correspond à une déformation verticale mesurée de $\epsilon_1 \approx 6,7 \times 10^{-4}$.

Pour ce test, les propriétés de la roche utilisées sont celles obtenues expérimentalement : $E_{exp} = 11,1$ GPa, et $\nu_{exp} = 0,22$. La mise sous contrainte a été simulée par une augmentation progressive des contraintes appliquées sur l'échantillon. A chaque augmentation de contrainte correspond une déformation élastique croissante. A la fin de la mise sous contrainte, σ_1 et σ_3 sont égales aux valeurs expérimentales et restent constantes, tout comme la déformation. La déformation verticale finale de l'échantillon est de $\epsilon_1 = 6,0 \times 10^{-4}$, proche de la valeur de $6,7 \times 10^{-4}$ effectivement mesurée (Figure 7.3).

L'écart entre la déformation mesurée expérimentalement et la déformation calculée par le code est faible, de l'ordre de 10%. Ce bon résultat permet de s'assurer que les résultats des prochaines modélisations seront réalistes, en particulier avec la valeur expérimentale du module Young.

La déformation expérimentale peut être parfaitement reproduite avec un module de Young de 10,05 GPa et un coefficient de Poisson de 0,22 (Figure 7.3), mais le choix a été fait d'utiliser des valeurs obtenues lors de tests mécaniques sur des échantillons de calcaire des Estaillades. La différence entre les modules de Young de 11,1 GPa et 10,05 GPa s'explique par l'hétérogénéité naturelle de la roche.

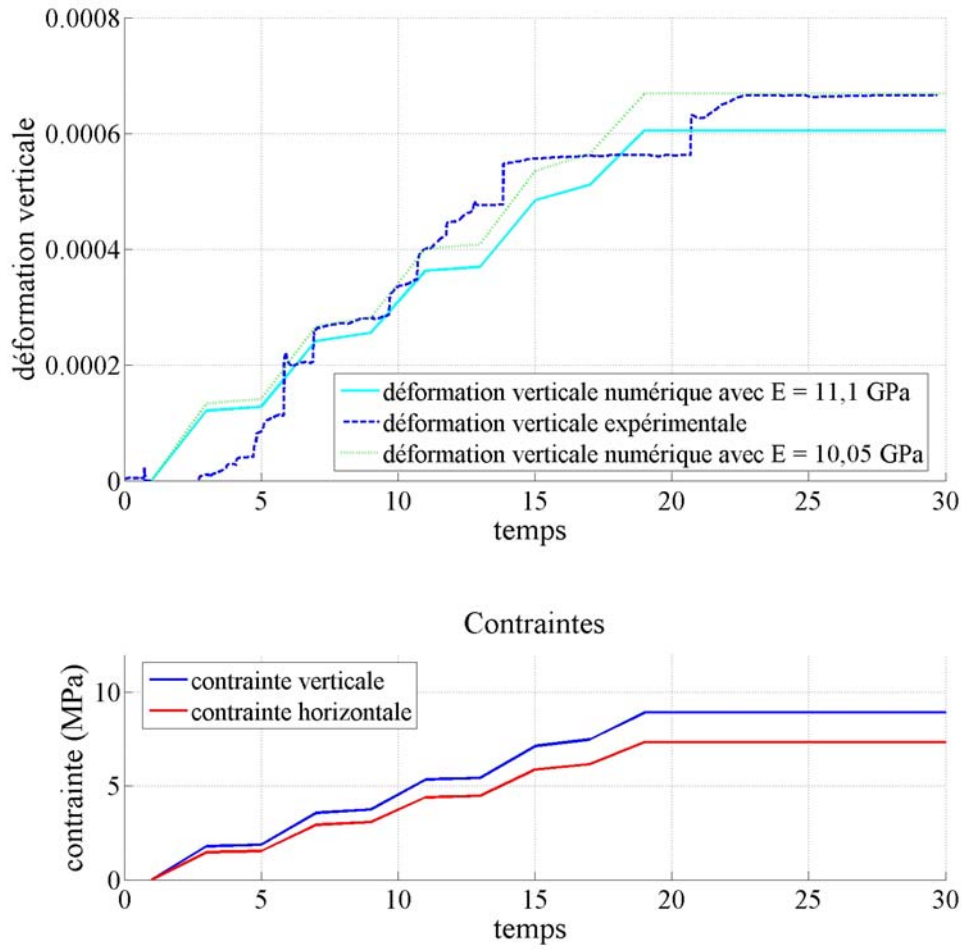


Figure 7.3: Déformation verticale calculée lors de la simulation reproduisant la mise sous contrainte de l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades.

7.7.2 Mise à l'équilibre, déformation initiale de l'échantillon

Afin de calculer l'augmentation de la déformation induite par une diminution du module de Young, la première étape consiste à calculer la déformation initiale de l'échantillon, avec les propriétés mécaniques de la roche saine.

Pour le calcul de la déformation de référence, les propriétés effectives initiales de la roche sont $E_{eff} = 39,4$ GPa et $\nu_{eff} = 0,31$. Comme indiqué précédemment, les contraintes choisies pour les simulations sont les mêmes que celles de l'expérience sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades : $\sigma_1 = 10$ MPa et $\sigma_3 = 8,5$ MPa.

La Figure 7.4 représente les déformations verticale et horizontale obtenues lors de cette première étape de calcul. Les déformations sont légèrement hétérogènes à cause des concentrations de contraintes aux extrémités de l'échantillon. Cependant, la déformation est homogène dans la partie centrale de l'échantillon. La déformation verticale moyenne de l'échantillon est d'environ : $\epsilon_1 \approx -1,52 \times 10^{-4}$ (Figure 7.4).

Comme pour les déformations, les contraintes sont homogènes au sein de l'échantillon (Figure 7.5). La faible variation des contraintes s'explique par des propriétés mécaniques

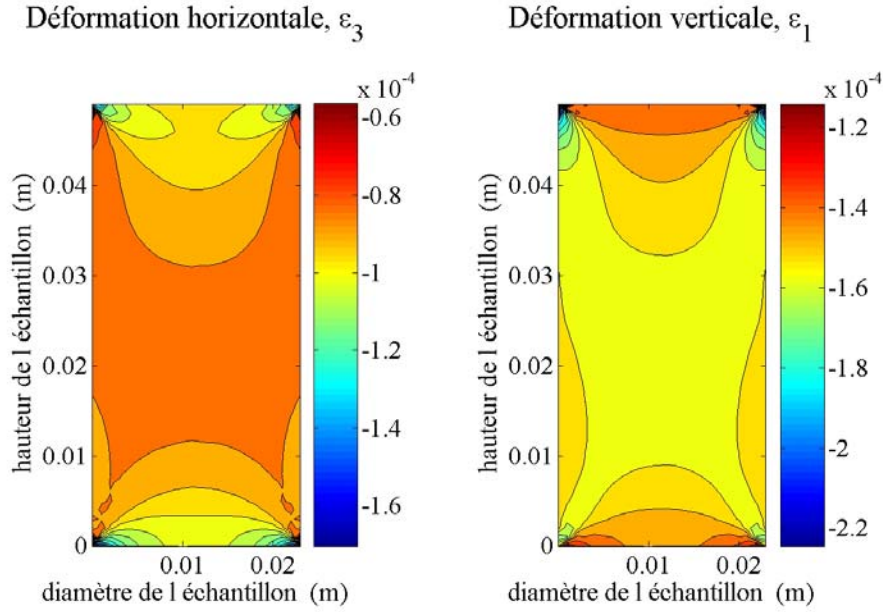


Figure 7.4: Déformation initiale de l'échantillon, calculée avec les propriétés mécaniques effectives de la roche saine. La déformation obtenue lors de cette première étape de calcul est la déformation de référence avant la diminution du module de Young traduisant l'augmentation de la porosité.

constantes dans tout l'échantillon.

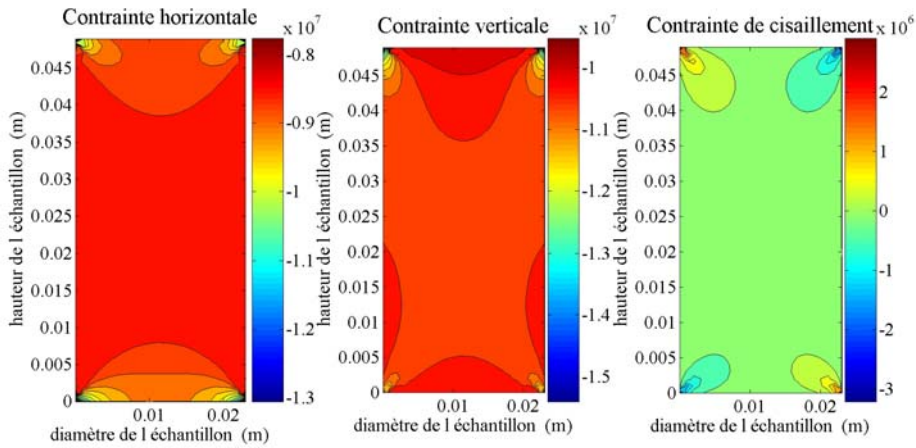


Figure 7.5: Contraintes au sein de l'échantillon, calculée avec les propriétés mécaniques effectives de la roche saine.

La simulation avec les propriétés mécaniques expérimentales de la roche : $E_{exp} = 11,1$ GPa et $\nu_{exp} = 0,22$, donne une déformation plus importante, ce qui est prévisible car le module de Young est plus faible. La déformation verticale au centre de l'échantillon est d'environ $\epsilon_1 \approx -6,5 \times 10^{-4}$ (Figure 7.6). Cette valeur est légèrement plus importante que la valeur de la déformation calculée pour tester le code. Cette différence s'explique par un état de contraintes légèrement plus élevé.

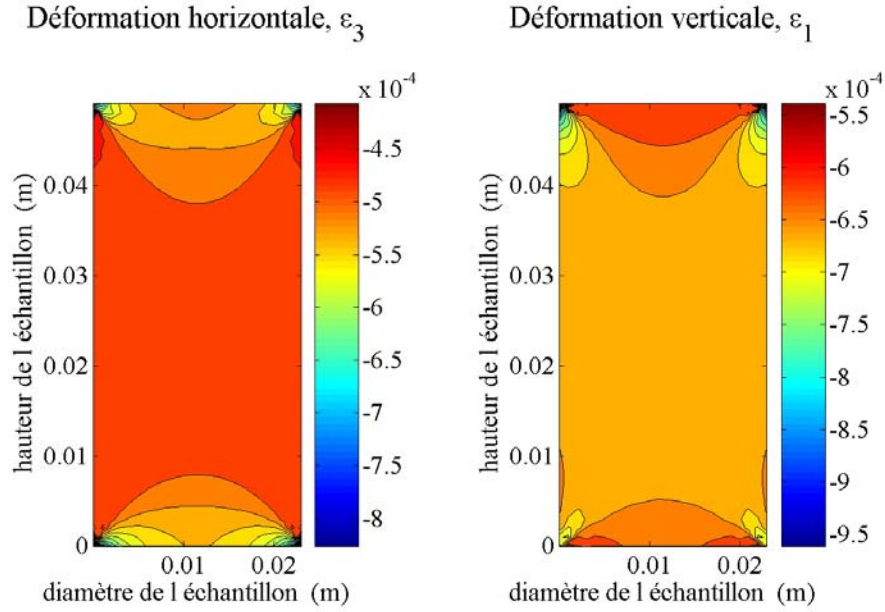


Figure 7.6: Déformation initiale de l'échantillon calculée avec les propriétés mécaniques de la roche saine mesurées en laboratoire.

7.7.3 Deuxième étape : déformation de l'échantillon altéré

En supposant une augmentation homogène de la porosité de 4%, les propriétés élastiques du milieu effectif sont : $E_{eff\ alt} = 36,1$ GPa et $\nu_{eff\ alt} = 0,31$, la diminution du module de Young est d'environ 9%. Avec cette nouvelle valeur pour le module de Young, la déformation verticale d'un élément au milieu de l'échantillon est d'environ $\epsilon_1 = -1,66 \times 10^{-4}$ (Figure 7.7).

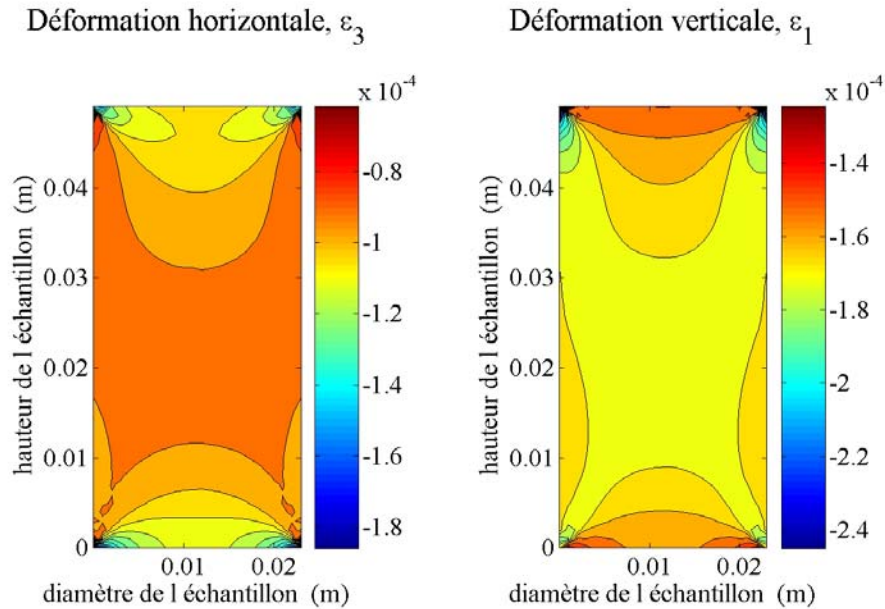


Figure 7.7: Résultats de la seconde étape de calcul, après la diminution de 9% du module de Young effectif. La déformation est plus importante, $\epsilon_1 = -1,66 \times 10^{-4}$ au centre de l'échantillon.

Avec la diminution des propriétés élastiques effectives de la roche, la déformation augmente

de : $\Delta\epsilon_1 = 0,14 \times 10^{-4}$.

La Figure 7.8 présente les résultats obtenus en diminuant la valeur expérimentale initiale du module de Young de 9%, c'est-à-dire, pour : $E_{exp alt} = 10,1$ GPa et $\nu_{exp alt} = 0,22$. La déformation verticale d'un élément au milieu de l'échantillon augmente, elle est de $\epsilon_1 = -7,6 \times 10^{-4}$.

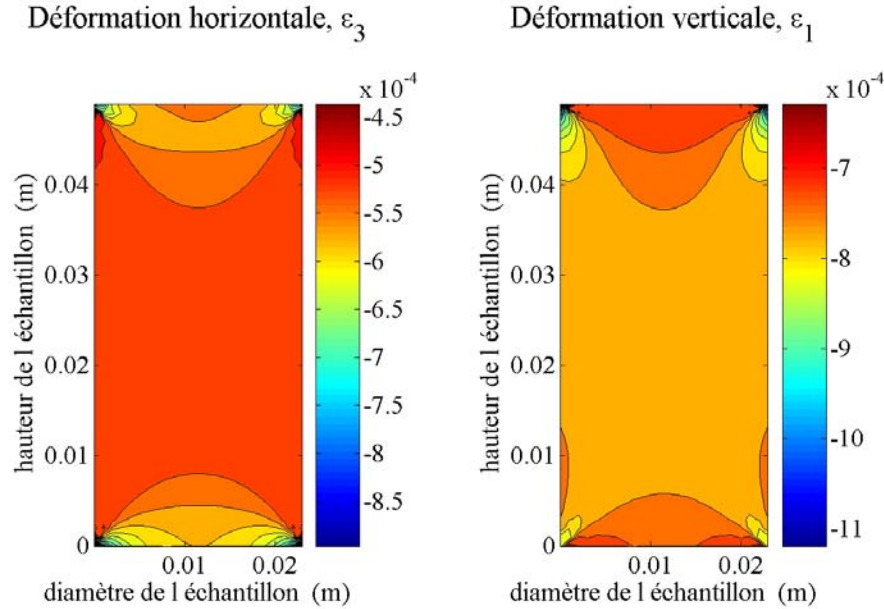


Figure 7.8: Résultats de la seconde étape de calcul, après diminution du module de Young expérimental de 9%. L'augmentation de la déformation est : $\Delta\epsilon_1 \approx 1,1 \times 10^{-4}$.

La diminution du module du Young expérimental induit une augmentation de la compaction globale de l'échantillon de $\Delta\epsilon_1 = 1,1 \times 10^{-4}$.

Comme pour les propriétés effectives de la roche, l'augmentation de la déformation, suite à la diminution du module de Young expérimental, est très faible par rapport à la déformation mesurée lors de l'expérience sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades (Figure 4.4) : les déformations obtenues avec les simulations sont 60 fois inférieures. La variation des modules élastiques de la roche au cours de l'expérience n'explique qu'une faible partie de la déformation mesurée au cours de l'expérience.

7.7.4 Effet des “wormholes” sur la déformation

L'augmentation de la porosité a pris place de manière hétérogène au sein de l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades. Il en résulte une diminution hétérogène des propriétés mécaniques de la roche dans l'échantillon, qui peut avoir influencé la localisation et l'amplitude des déformations.

Afin de connaître l'effet de la dissolution hétérogène de la roche, une simulation prenant en compte la localisation spatiale et l'augmentation de la porosité a été mise en place. Pour cela, les zones de plus forte porosité ont été déterminées grâce aux mesures de tomographie à rayons X effectuées sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades après l'expérience. La superposition du maillage utilisé, avec une coupe longitudinale de l'atténuation des rayons X au sein de l'échantillon, a permis d'attribuer, à chaque maille du modèle, des propriétés mécaniques en fonction de la porosité moyenne locale de la roche (Figure 7.9). Quatre zones

de porosité moyenne différente ont été utilisées pour la simulation : tout d'abord une zone de forte porosité, environ 58%, qui constitue le coeur du "wormhole", puis deux zones de porosité intermédiaire, 49% et 40,3%, et, enfin, une grande zone où la porosité de l'échantillon n'a pas changé, égale à 30,6%. Sur la Figure 7.9, les différentes zones sont identifiées par des niveaux de gris différents. La plus grande partie de l'échantillon est en blanc, ce qui représente la zone non affectée par la dissolution. Du côté de l'entrée du fluide, les zones les plus foncées représentent les endroits où la porosité est la plus importante. La Figure 7.9 permet de voir également que la porosité du côté de la sortie du fluide a légèrement augmenté.

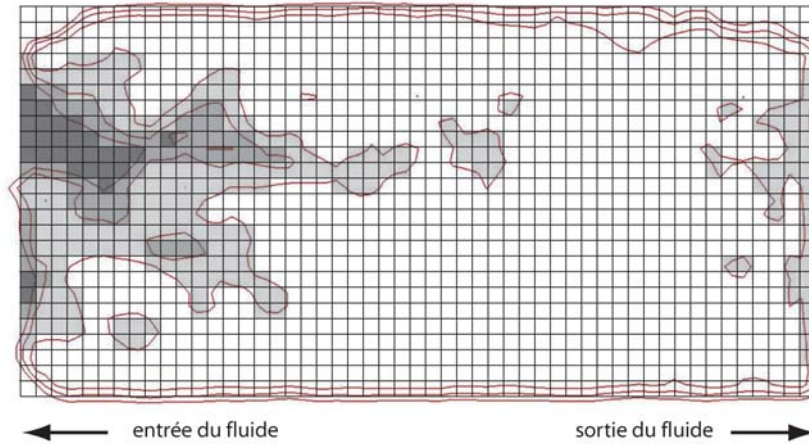


Figure 7.9: Superposition d'une coupe longitudinale de l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades obtenue par tomographie à rayons X, et du maillage utilisé pour les simulations, permet de localiser l'augmentation de la porosité. Les zones les plus foncées représentent les zones de plus forte porosité. La plus grande partie de l'échantillon, en blanc, n'est pas affectée par la dissolution.

Pour la simulation, les modules de Young ont été diminués en fonction de la porosité moyenne de chaque zone. Le module de Young est le plus faible dans les zones de plus forte porosité, égale à environ la moitié du module de Young initial de la roche. Dans les zones de porosité intermédiaire, les modules de Young sont égaux à 65% et 80% du module de Young de la roche saine. Enfin, dans la majeure partie de l'échantillon, le module de Young est le même que celui de la roche saine : $E_{exp} = 11,1$ GPa. La diminution du module de Young a été estimée en utilisant la méthode du milieu effectif. Pour la simulation, le coefficient de Poisson a été supposé constant, et égal à $\nu_{exp} = 0,22$ dans toutes les zones.

Les résultats de déformation sont représentés sur la Figure 7.10. Un premier aperçu permet de voir que la déformation est très hétérogène dans l'échantillon par rapport aux simulations où l'augmentation de la porosité était supposée homogène (Figure 7.8). La déformation est la plus hétérogène du côté de l'arrivée du fluide, là où sont localisées les plus grandes variations de porosité (bas de l'échantillon), dans cette zone. Dans cette zone, elle varie localement du simple au double. La déformation est plus homogène dans la partie où la porosité a le moins augmenté (haut de l'échantillon).

Comme les propriétés mécaniques de la roche varient spatialement avec la présence du wormhole, l'état de contrainte est beaucoup moins homogène que dans les premières simulations (Figure 7.11 & Figure 7.5). La zone centrale du wormhole, dont la résistance mécanique est la plus faible, supporte une contrainte moins forte. En revanche, la contrainte de cisaillement est plus élevée au niveau des contours du wormhole, là où varient les propriétés

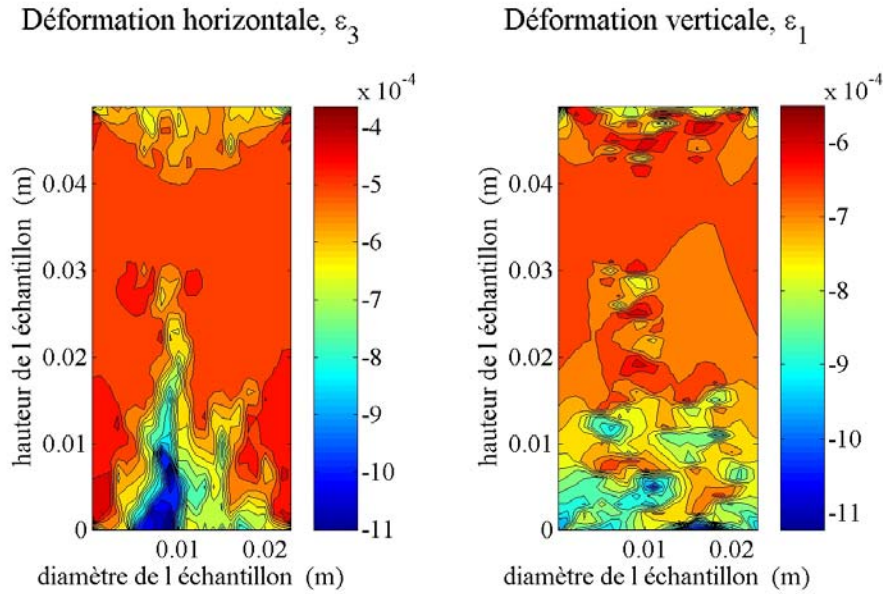


Figure 7.10: Déformations induites par la présence d'un “wormhole” dans la zone située du côté de l’arrivée du fluide. La déformation est la plus importante dans la zone de plus forte porosité, dont le module élastique est le plus faible.

mécaniques de la roche.

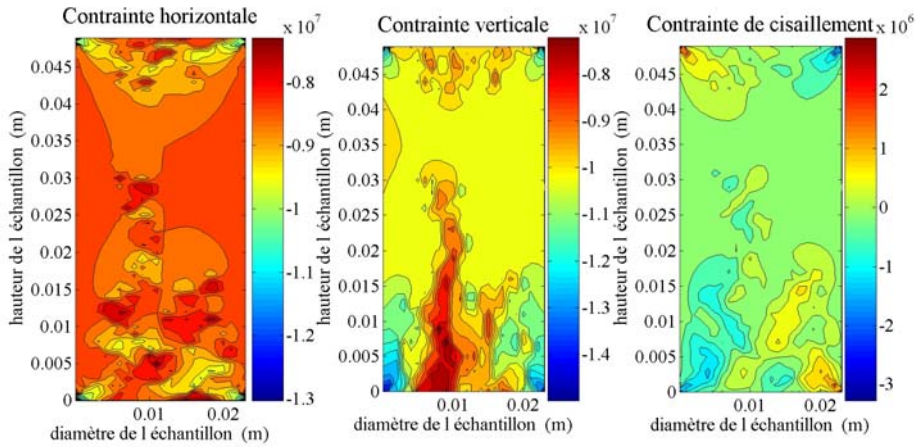


Figure 7.11: Contraintes au sein de l’échantillon en présence d’un “wormhole” situé dans la zone du côté de l’arrivée du fluide. Suite à des variations spatiales des propriétés mécaniques, les contraintes ne sont pas homogènes dans l’échantillon.

La Figure 7.12 représente les déplacements verticaux et horizontaux calculés lors de cette même simulation. Les déplacements sont globalement moins influencés par les variations locales du module de Young que les déformations (Figure 7.10). Au toit de l’échantillon, le déplacement vertical est assez homogène, d’environ $-3,5 \times 10^{-5}$ m. La déformation verticale moyenne de l’échantillon est donc d’environ 7×10^{-4} , soit une augmentation de la déformation d’environ $0,5 \times 10^{-4}$ par rapport à la déformation expérimentale initiale représentée sur la Figure 7.6. Le déplacement total mesuré sur l’échantillon n°1 de calcaire des Estailades était beaucoup plus important, d’environ $-27,5 \times 10^{-5}$ m.

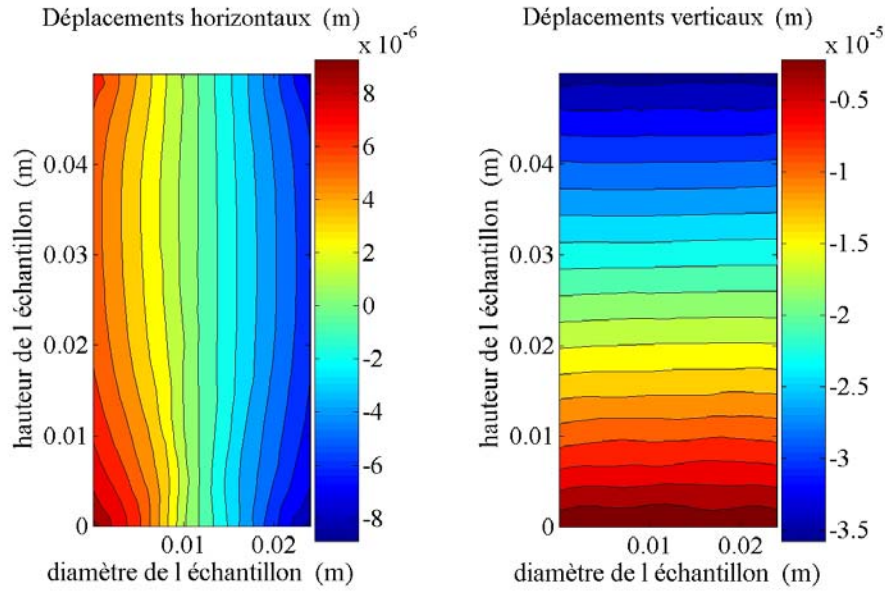


Figure 7.12: Déplacements calculés en présence d'un 'wormhole' situé du côté de l'arrivée du fluide dans l'échantillon. Le déplacement vertical moyen au toit de l'échantillon est d'environ $-3,5 \times 10^{-5}$ m.

La déformation précédemment obtenue avec un module de Young diminué de manière homogène dans tout l'échantillon était d'environ $7,2 \times 10^{-4}$ (Figure 7.8), soit une valeur très proche de la déformation calculée en présence d'un 'wormhole'. Ainsi, même si localement la déformation peut être deux fois plus élevée que la déformation moyenne de l'échantillon, la présence d'une zone à plus forte porosité, de type 'wormhole', semble peu affecter la déformation verticale moyenne de l'échantillon.

7.8 Conclusion

La modélisation, par la méthode des éléments finis, de l'expérience sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, a été mise en place afin d'évaluer quelle part de la déformation peut être expliquée par la modification des propriétés élastiques de la roche au cours de l'expérience. Pour cela, l'augmentation de la porosité a été déterminée par les mesures de tomographie à rayons X réalisées après l'expérience, et la diminution du module de Young de la roche a été estimée en utilisant la méthode du milieu effectif.

En supposant une diminution homogène du module de Young au sein de l'échantillon, les simulations ont montré que l'augmentation de la déformation élastique était au maximum de $\Delta \epsilon \approx 1,1 \times 10^{-4}$. Or, lors de l'expérience sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, la déformation totale de l'échantillon était d'environ $\epsilon_1 \approx 6 \times 10^{-3}$ (Figure 4.4), soit près de deux ordres de grandeur plus élevée (60 fois). Ainsi, l'effet de l'augmentation de la porosité sur l'augmentation de la déformation élastique de l'échantillon est bien plus faible que les autres mécanismes de déformation qui ont pris place au cours de l'expérience.

La simulation effectuée en prenant en compte l'hétérogénéité spatiale de l'augmentation de la porosité de type 'wormhole' donne globalement des résultats similaires. Même si la déformation peut être jusqu'à deux fois plus grande que la déformation moyenne dans les

zones où la porosité est la plus élevée, l'augmentation globale de la déformation n'est que de $0,5 \times 10^{-4}$. Cette faible augmentation de la déformation, malgré des modules de Young localement diminués de 50% de leur valeur initiale, est expliquée par le fait que la partie de la roche dont les propriétés élastiques n'ont pas été affectées supporte une plus grande contrainte, limitant ainsi la déformation globale de l'échantillon.

D'autres mécanismes de déformation, affectant plus globalement la roche, ont donc pris place au cours de l'expérience, pouvant ainsi expliquer la déformation mesurée sur l'échantillon n°1 de calcaire des Estailades, ainsi que sur les autres échantillons de calcaire. Dans le chapitre précédent, il a ainsi été proposé que l'effet conjoint de la dissolution sur la surface libre des grains et un processus de dissolution aux contacts des grains sous contrainte sont les mécanismes prépondérants de la déformation.

Chapitre 8

Conclusion générale et perspectives

8.1 Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans le contexte des études concernées par le stockage géologique du CO₂, comme technologie visant à limiter le changement climatique. Ce dernier, déjà observé depuis plusieurs dizaines d'années, est de plus en plus significatif, et va continuer de croître.

Aujourd'hui, une solution industrielle considérée comme prometteuse pour réduire les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère est le stockage du CO₂ dans des formations géologiques profondes. En particulier, le stockage du CO₂ dans des aquifères salins offre une solution souple à mettre en œuvre, avec un potentiel de stockage important. Une fois injecté dans une formation géologique, le CO₂ doit être isolé de la surface pendant des milliers d'années. Cependant, la dissolution d'une partie du CO₂ dans l'eau initialement en place va perturber les équilibres chimiques sur lesquels reposent certains mécanismes de déformation. À terme, la présence du CO₂ peut alors diminuer les capacités de stockage du réservoir, ainsi que réduire ses qualités de confinement.

Comme peu de données existent sur la déformation des roches dans les conditions spécifiques du stockage géologique du CO₂, des efforts substantiels sont à développer. Cette thèse s'inscrit dans cette volonté de palier au manque de données expérimentales. L'objectif de cette thèse était donc de développer un dispositif expérimental permettant d'étudier le couplage entre les interactions chimiques fluide-roche et la déformation d'échantillons de roches réservoirs naturelles.

Les expériences ont été menées dans deux cellules triaxiales spécialement adaptées, qui permettent d'imposer des conditions de contraintes, de température, et de pression de fluide représentatives des conditions présentes dans un site de stockage de CO₂. Un autoclave de saturation était utilisé pour saturer le fluide en CO₂ à la pression et à la température désirée. La pression fluide était contrôlée par un régulateur de pression situé à la sortie de la cellule triaxiale, où le fluide était également échantillonné pour être analysé. La déformation verticale des échantillons ainsi que les contraintes de confinement, et la pression du fluide étaient mesurées en continu. Grâce à la grande précision des capteurs de déplacement, des vitesses de déformation ont été précisément mesurées jusqu'à $1 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$, sur des périodes de quelques semaines. Les expériences réalisées à l'aide de ces dispositifs ont permis, pour la première fois, de suivre au cours du temps, la déformation mécano-chimique de roches au cours des différentes injections de fluides de compositions différentes.

En plus des résultats de déformations mécaniques et des compositions chimiques, des mesures par tomographie à rayons X ont permis de caractériser spatialement les changements

de porosité au sein des échantillons. Des calculs géochimiques ont aidé à évaluer l'ampleur et l'évolution de l'activité chimique des fluides, vis-à-vis des différents minéraux constitutifs des roches utilisées, en fonction de la vitesse du fluide. Les modélisations chimie-transport ont également aidé à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Les expériences ont pris place sur quatre échantillons de calcaire et un échantillon de grès. Dans les roches calcaires, les résultats expérimentaux mettent clairement en évidence une augmentation importante de la vitesse de déformation en présence d'un fluide à forte p_{CO_2} , la déformation est plus de 1,7 à 5 fois plus rapide qu'en présence d'un fluide à faible p_{CO_2} . La vitesse de déformation est également influencée par la vitesse du fluide : plus le débit du fluide est important et plus la vitesse de déformation est élevée. L'expérience menée avec l'échantillon de grès montre des résultats tout à fait différents. En présence du fluide à forte p_{CO_2} , la déformation de l'échantillon est restée négligeable. Même pendant les périodes d'injection à des débits plus élevés, la déformation de l'échantillon n'a pas été plus importante. Le CO_2 a peu modifié les interactions fluide-roche pour ce qui concerne la déformation de l'échantillon qui n'a pas augmenté. En revanche, les propriétés de transfert ont évolué à cause de la dissolution de ciment calcaire.

Outre la différence de comportement mécanique, les mesures de tomographie ont montré que les injections de fluide n'ont pas induit les mêmes structures de dissolution au sein des échantillons. Dans l'échantillon de calcaire des Estailades, la dissolution a pris place de manière hétérogène du côté de l'entrée du fluide. L'injection du fluide a induit la formation de "wormholes" où la porosité est localement plus élevée de quelques pourcents. Autour de ces structures, la dissolution n'a quasiment pas affecté la roche. Près de l'entrée du fluide, les propriétés pétrophysiques de l'échantillon après essai sont donc plus hétérogènes que dans le reste de l'échantillon. Dans l'échantillon de grès, la dissolution du ciment calcaire a pris place de manière plus homogène. Même si la porosité est également plus grande du côté de l'entrée du fluide, les variations de porosité sont plus faibles.

Les différences en termes de comportement mécanique et d'augmentation de la porosité sont expliquées par les différences de structure et de composition chimiques des roches utilisées. L'échantillon de grès est composé principalement de grains de quartz et de feldspaths, cimentés par un peu de dolomite. Au cours de l'injection, malgré la forte p_{CO_2} du fluide, les grains de quartz ont peu réagi avec le fluide, seuls les grains de dolomite se sont en partie dissous. La dissolution, et l'augmentation de porosité, ont donc été contrôlées par la localisation initiale du ciment dans l'échantillon. D'un point de vue mécanique, dans l'échantillon de grès, les grains de quartz forment un réseau compact qui supporte la contrainte, le ciment ne participe pas à la tenue mécanique de la roche. Ainsi, comme les grains de quartz n'ont pas réagi avec le fluide, le squelette de l'échantillon n'a pas été altéré par la dissolution, et aucune déformation n'a été mesurée au cours du temps.

Dans les échantillons de calcaire, étant donné la forte réactivité des grains de calcite avec le fluide à forte p_{CO_2} , les réactions chimiques prennent place rapidement dès l'arrivée du fluide. La formation de "wormholes" a été induite par des déséquilibres chimiques locaux, maintenu et accentué par la rétroaction positive de l'écoulement du fluide dans ces zones de plus forte porosité. L'augmentation de la porosité est donc hétérogène dans l'échantillon. Tous les grains participent à la tenue mécanique de l'échantillon, et, quand le fluide arrive, tous les grains sont affectés par la dissolution. Ainsi, la présence d'un fluide à forte p_{CO_2} accélère la déformation.

Les déformations sont induites par plusieurs mécanismes de déformation. Une diminution des paramètres élastiques de la roche (module de Young et coefficient de Poisson) au cours de

la dissolution induit une déformation croissante sous une même contrainte. Cette hypothèse a été testée par des simulations numériques en éléments finis, et montrent que cet effet reste négligeable au cours des expériences.

Le mécanisme de “subcritical growth” peut également expliquer une partie de la déformation, même si les contraintes appliquées sur les échantillons sont relativement faibles. La vitesse de propagation des fissures, et la déformation, sont alors contrôlées par la réactivité du fluide, et par la vitesse à laquelle il est apporté au niveau des fissures. Cet aspect explique particulièrement les déformations “quasi-instantanées” (quelques heures à quelques jours) à l’arrivée du fluide dans les roches sous contrainte.

Cependant, la déformation des échantillons de calcaire par un mécanisme de dissolution sous contrainte intergranulaire, ainsi qu’une dissolution au niveau des surfaces libres des grains expliquent au mieux les résultats de déformation lente obtenus. En présence d’un fluide proche de l’équilibre chimique, la déformation est très lente, principalement induite par la dissolution intergranulaire. En revanche, lors de l’injection des différents fluides, en présence d’un déséquilibre chimique plus élevé, notamment lors de la circulation assez rapide de fluides sous-saturés, une dissolution au niveau des surfaces libres des grains provoque une déformation temporairement plus rapide.

Quand la dissolution devient critique, des déformations transitoires sont alors mesurées suite à des ruptures au sein de l’échantillon. Ces deux mécanismes sont cohérents avec la faible déformation de l’échantillon de grès, dans lequel les grains de quartz sont peu réactifs en présence de CO_2 .

8.2 Déformation à l’échelle du réservoir

8.2.1 Conditions de pression et de température d’un site de stockage

La principale différence entre les expériences menées pendant ce travail de thèse, et un réservoir pouvant recevoir du CO_2 , concerne les contraintes et la température. Nous avons choisi un réservoir situé vers 800 m à 1000 m de profondeur. Cependant, comme illustré par la Figure 8.1, la température et les contraintes présentes dans les réservoirs pouvant contenir du CO_2 sont jusqu’à deux fois plus élevées que celles imposées pendant les expériences. A 3000 m de profondeur, la température est en moyenne supérieure à 100°C , la pression du fluide supérieure à 30 MPa, et les contraintes de confinement peuvent dépasser 60 MPa.

8.2.2 Stockage dans un réservoir carbonaté

L’augmentation de la vitesse de déformation des échantillons en présence de fluide à forte p_{CO_2} a été expliquée par une augmentation des déséquilibres chimiques. Une température plus élevée, augmente la vitesse des réactions chimiques, mais réduit en même temps la solubilité des minéraux. Une contrainte plus forte augmente localement la solubilité d’un grain, et indirectement la vitesse des réactions chimiques, de par un plus grand écart à l’équilibre. Dans un réservoir plus profond, la déformation par dissolution sous contrainte est donc plus rapide sous les effets cumulés d’une plus grande température et d’une plus grande contrainte. Un calcul numérique simplifié proposé par Renard *et al.* (2005) a montré qu’entre 1 et 3 km de profondeur, la cinétique de la dissolution sous contrainte en présence de CO_2 est augmentée de 70% environ. En parallèle, néanmoins, la solubilité de la calcite diminue avec la température et le jeu de ces deux paramètres (cinétique et solubilité) est complexe.

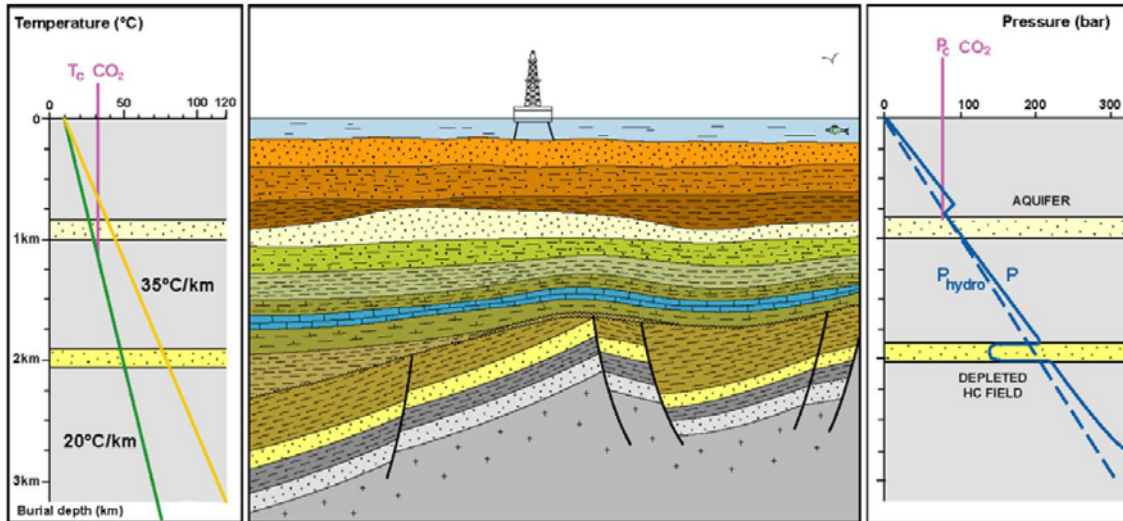


Figure 8.1: Schéma illustrant les conditions de pression de fluide et de température spécifiques au stockage géologique du CO_2 , d'après Brosse (2005).

Dans le contexte du stockage du CO_2 , les zones situées à la frontière entre le CO_2 gaz et l'aquifère sont les zones où la vitesse de déformation sera le plus significativement affectée, car soumise à la circulation continue de fluides sous-saturés par rapport aux minéraux, et contenant une grande quantité de CO_2 .

8.2.3 Stockage dans un réservoir gréseux

Les résultats des expériences montrent que le comportement mécanique d'une roche gréseuse est très différent de celui d'une roche carbonatée. La faible influence du CO_2 sur la réactivité des grains de quartz fait que la déformation évolue très lentement au cours du temps. Ainsi, même si la déformation est plus rapide dans un réservoir situé à une plus grande profondeur, la déformation devrait rester largement inférieure à celle d'un réservoir carbonaté. Il faut noter cependant que pour le quartz, la cinétique et la solubilité augmentent toutes deux avec la température, et que les effets physico-chimiques devraient devenir plus importants à grande profondeur (au-delà de 5000 m).

Même à faible profondeur cependant, dans l'échantillon de grès, le fluide a fortement réagi avec le ciment carbonaté. Comme le ciment participait peu au maintien mécanique de la roche, la déformation n'a pas évolué en présence du fluide avec une forte p_{CO_2} . Dans d'autres roches, le ciment peut avoir un rôle plus significatif, et sa dissolution induire une décohésion de la roche. Dans cette situation, la déformation de la roche sera alors significativement plus importante.

8.2.4 Conséquences positives pour le stockage du CO_2

Au cours des expériences, la dissolution de certains minéraux a induit une augmentation de la porosité dans tous les échantillons. Dans le cadre du stockage géologique du CO_2 , l'augmentation de la porosité a deux conséquences positives. Elle permet tout d'abord d'augmenter la capacité de stockage du réservoir, ainsi que d'augmenter la perméabilité de la roche, facilitant ainsi l'injection du gaz dans le réservoir. La dissolution de la roche dans la zone près de l'injection est un atout potentiel pour améliorer le stockage du CO_2 .

8.2.5 Changement d'échelle

Cependant, dans le cadre du stockage géologique du CO_2 , le problème d'échelle est incontournable, et double. Le problème se place autant du point de vue de l'espace que du temps. En laboratoire, les expériences sont menées à des échelles centimétriques, au mieux décimétriques, un pas considérable reste donc encore à franchir pour approcher la déformation d'un réservoir entier. De même, les expériences de laboratoire durent au mieux quelques années, comme réalisé dans cette thèse, alors que pour le stockage du CO_2 , des périodes de temps de plusieurs milliers d'années sont à considérer.

Comment alors étendre les résultats obtenus sur des échantillons centimétriques, pendant des expériences de quelques mois, à des échelles de plusieurs kilomètres, pour des temps de plusieurs milliers d'années ? Les différences d'échelles sont de 4 à 5 ordres de grandeur.

Les simulations numériques permettent en partie de faire le lien entre les petites échelles du laboratoire, et les grandes échelles des réservoirs naturels. Cependant, les modèles doivent être alimentés par des lois de comportement justes, généralement déterminées à partir d'expériences de laboratoire. Ces expériences sont effectuées sur des échantillons de géométrie et de composition simples, et bien contrôlées, afin d'étudier un phénomène en particulier. Or la nature est bien plus complexe, et de multiples processus prennent place simultanément. Il reste difficile pour les modèles actuels de reproduire les déformations de systèmes dont les hétérogénéités sont naturellement nombreuses, en particulier si elles ne sont pas correctement caractérisées auparavant. Un pas technologique sera franchi lorsque seront disponibles des modèles mécaniques visco-élasto-plastiques en 3D, avec une très forte résolution spatiale (2000^3 éléments) et intégrant des processus qui possèdent des temps caractéristiques variables.

8.2.6 Autres éléments importants pour le choix d'un réservoir

Le choix d'un réservoir pour le stockage du CO_2 ne peut se limiter à sa déformation potentielle au cours du temps. L'injectivité de la roche réservoir ainsi que ses capacités de stockage, et de confinement sont aussi des paramètres importants dans le choix d'un site de stockage. Ces trois paramètres conditionneront donc la facilité et l'efficacité avec lesquelles le CO_2 sera stocké, sur plusieurs milliers d'années. Une roche dont la déformation serait nulle en présence du CO_2 serait cependant un très mauvais réservoir pour le CO_2 si sa porosité et/ou sa perméabilité étaient trop faibles.

Une des préoccupations majeures dans le stockage du CO_2 est le risque de fuite et de remontée du gaz vers la surface. Le piégeage minéralogique du CO_2 , sous forme solide, rend impossible ce phénomène car le carbone devient partie intégrante de la roche. Les réservoirs dont les conditions thermodynamiques seront les plus propices à ce type de piégeage auront donc un atout supplémentaire pour être choisis, même s'il ne représente qu'un faible volume de carbone stocké, et que les réactions chimiques nécessitent de longues durées.

La distance entre un site producteur de CO_2 , et un réservoir, est aussi considérée un élément important. En effet, pour être mis en place facilement et rapidement, le coût de stockage du CO_2 doit rester faible. Or, le transport du CO_2 peut représenter une part importante du coût total de la séquestration s'il est nécessaire sur de trop longues distances. Il convient donc de trouver des réservoirs à proximité des sources émettrices de CO_2 pour que le stockage géologique du CO_2 soit intéressant.

8.2.7 Déformation d'un réservoir

En présence de fluide à forte p_{CO_2} , sans écoulement, des vitesses de déformation jusqu'à $1,0 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ont été mesurées. En supposant une vitesse de compaction constante sur 100 ans, d'un réservoir de 30 m d'épaisseur, il se compacterait de plus de 9 m. Cette compaction est bien sûre improbable car la vitesse de déformation obtenue expérimentalement ne peut être directement extrapolée à l'échelle d'un réservoir sur une telle durée, car les paramètres, en particulier ceux liés au fluide ne sont pas les mêmes.

La déformation d'un réservoir est particulièrement inquiétante si elle se fait de manière hétérogène. Des zones du réservoir de lithologies différentes, ou différemment affectées par le CO_2 auront des réponses en termes de déformation différentes. La déformation différentielle des roches du réservoir peut ainsi favoriser la fragilisation et la rupture de zones intermédiaires entre des roches se déformant à des vitesses différentes. L'apparition de fractures facilitera alors les fuites du CO_2 vers la surface.

8.3 Perspectives

8.3.1 Amélioration et évolution des expériences

Le protocole expérimental mis en place dans cette thèse permet le contrôle de nombreux paramètres au cours de la déformation des échantillons, mais il peut encore être perfectionné pour améliorer la qualité des résultats obtenus. Un premier élément serait de fiabiliser les systèmes de mesure utilisés, autant pour la mesure de la déformation que pour la mesure des pressions. En plus d'un jeu de données plus complet et sans interruption, le suivi quotidien des expériences serait moins contraignant. Ensuite, un meilleur contrôle de la température est primordial afin de limiter les variations journalières des contraintes. Les courbes de déformation seraient ainsi plus lisses, réduisant ainsi les incertitudes sur les vitesses de déformations. Enfin, une plus grande fiabilité du système électrique permettrait d'éviter les variations intempestives de débit du fluide lors de l'injection du fluide à forte p_{CO_2} .

Le protocole expérimental peut également être amélioré par l'ajout de nouveaux systèmes de mesures permettant de compléter les données déjà collectées au cours des expériences. La mesure continue du pH en sortie de cellule triaxiale apporterait une information importante sur la chimie des fluides. Par ailleurs, afin d'améliorer les analyses chimiques, un système de prélèvement sous pression et/ou de filtre permettrait de faire la part entre les éléments dissous dans le fluide, et les particules solides. Ensuite, il a été observé que la porosité augmentait au cours des expériences. Cette augmentation de la porosité peut également s'accompagner d'une augmentation de la perméabilité, qu'il serait intéressant de mesurer au cours du temps. Enfin, l'expérience sur l'échantillon de calcaire des Estailades a mis en évidence la dissolution localisée de l'échantillon à l'endroit où le fluide arrive dans la cellule. Une meilleure répartition du fluide sur la surface des échantillons permettrait d'homogénéiser sa circulation dans le milieu poreux.

8.3.2 Influence des différents paramètres

Cette thèse porte sur l'étude du couplage entre chimie et mécanique lors de la déformation de roches en présence de fluides à forte p_{CO_2} . Cependant, la déformation des roches dépend également de nombreux autres paramètres comme : la température, les contraintes, le déviateur des contraintes, la pression et la composition du fluide, ... Le protocole expérimental est

adapté pour étudier l'influence de ces autres paramètres sur la déformation, avec la même précision, même si la durée des expériences rend difficile une étude exhaustive de tous ces paramètres.

Par ailleurs, l'expérience sur l'échantillon de grès semble indiquer un effet important de la structure de la roche sur la déformation. Ainsi, outre l'influence de paramètres "extérieurs" sur la déformation, l'influence de la structure des roches peut également être étudiée : rôle des ciments, présence de minéraux de compositions différentes, ...

8.3.3 Le développement industriel du stockage géologique du CO₂

Aujourd'hui, outre les sites pilotes d'injection de CO₂, des entreprises s'intéressent concrètement à l'injection du CO₂ dans des réservoirs géologiques afin de limiter les émissions anthropogéniques de ce gaz à effet de serre. Ce problème intéresse plus particulièrement les entreprises pétrolières, dont les émissions de CO₂ sont importantes, et qui en outre disposent des technologies pour l'injection dans le sous-sol. Cependant, même si les technologies sont d'ores et déjà connues pour injecter du CO₂ dans une formation géologique, les incertitudes et les modes de défaillance d'un site de stockage sont nombreux. Et les entreprises qui envisagent le stockage géologique du CO₂, de même que les pouvoirs publics qui devront donner des accords administratifs de stockage, manquent d'informations et de garanties pour envisager cette solution sereinement. Des recherches et des études doivent donc encore être entreprises afin de mieux connaître et comprendre les risques liés à ce type de stockage.

Annexe A

Notations

Symbole	Signification
$[D]$	matrice de rigidité
E	module de Young (Pa)
f_x, f_y	forces de volume selon \vec{x} et \vec{y} (N)
f_{CO_2}	fugacité du CO_2 (Pa)
G	module de cisaillement (Pa)
ΔG	énergie libre d'une réaction chimique donnée $J.mol^{-1}$
I	force ionique ($mol.l^{-1}$)
K	module d'incompressibilité (Pa)
l	longueur "instantanée" de l'échantillon (m)
l_0	longueur initiale de l'échantillon (m)
p_f	pression du fluide (Pa)
p_{CO_2}	pression partielle de CO_2 du fluide (Pa)
t_r	temps de résidence du fluide (h)
T	température ($^{\circ}C$ ou $^{\circ}K$)
ϵ_1, ϵ_3	déformations verticale et horizontale
$\dot{\epsilon}$	vitesse de déformation verticale
$\epsilon_x, \epsilon_y, \tau_{xy}$	déformations selon \vec{x} et \vec{y} et de cisaillement
ν	coefficient de Poisson
σ_1, σ_3	contraintes verticale et horizontale (Pa)
σ_{eff}	contrainte effective (Pa)
$\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}$	contraintes selon \vec{x} et \vec{y} , et de cisaillement (Pa)

Annexe B

Le Nouveau Chapitre de la Thèse

Pourquoi le nouveau chapitre de la thèse ?

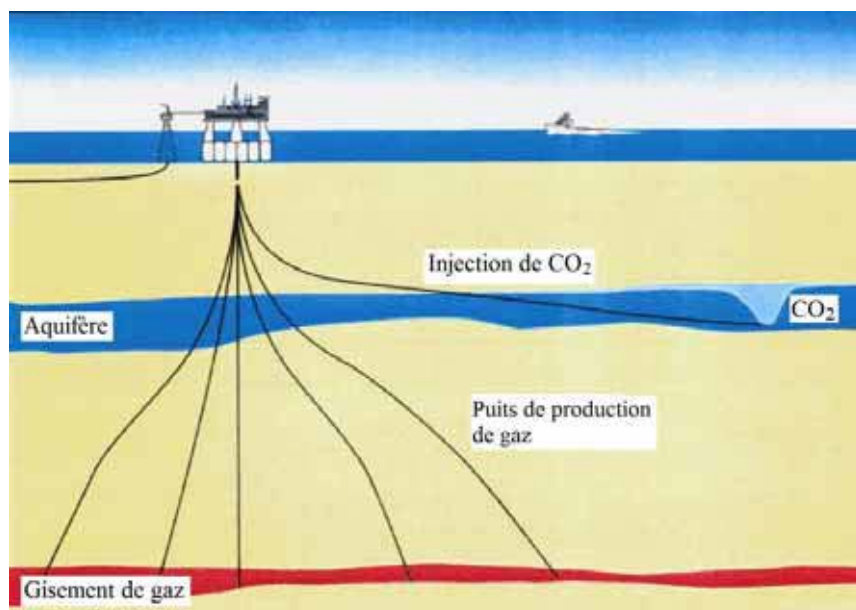
Le Nouveau Chapitre de la thèse a été mis en place par l'association Bernard Gregory pour aider les doctorants à s'insérer dans le monde du travail. Ce travail a été mis en place suite au constat, qu'outre les compétences scientifiques, la thèse permet d'acquérir de nombreuses compétences souvent ignorées par le doctorant. Ces compétences sont pourtant valorisables, et même être déterminantes pour un recrutement dans les secteurs public ou privé. L'exercice consiste à faire un inventaire et une mise en valeur des compétences nécessaires au bon déroulement de la thèse, afin d'en tirer des conclusions sur les qualités personnelles et les savoir-faire développés.

Valorisation des compétences – un nouveau chapitre de la thèse

Doctorant : Yvi LE GUEN

Ecole Doctorale “Terre Univers Environnement” à l’Université Joseph Fourier de Grenoble

Mentor : Jean-Christophe Klein



Sujet de thèse : Etude du couplage chimie-mécanique lors de la déformation d’une roche sous contrainte dans le contexte de la séquestration géologique du CO₂.

Directeurs de thèse : François Renard (Maître de Conférences au LGIT à Grenoble)
Jean-Pierre Gratier (Physicien d’observatoire à Grenoble)
Etienne Brosse (IFP)

Date probable de soutenance : Octobre 2006

Cadre général et enjeux de la thèse

Présentation succincte

- Enjeu global :

Aujourd'hui, l'Humanité doit faire face à un réchauffement climatique global de la planète. Ce réchauffement est la conséquence des nombreuses émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère induites par les activités humaines (centrales électriques, usines de produits chimiques, transport, ...). Les conséquences de ce réchauffement sont déjà observables : outre l'augmentation de la température, le niveau des océans monte, les inondations et les sécheresses sont plus fréquentes et plus dévastatrices, certaines maladies se développent... Ce problème concerne tout le Monde, autant pour ses causes que par ses conséquences.

Face à ce problème du réchauffement climatique, le stockage souterrain du dioxyde de carbone (CO₂, le principal gaz à effet de serre) est une solution efficace, souple à mettre en place, et économiquement intéressante. Cependant, les connaissances scientifiques actuelles ne permettent pas d'apporter toutes les garanties de fiabilité et de sécurité nécessaires pour la mise en place. Pour cela, de nombreux phénomènes physiques et chimiques doivent être étudiés dans les conditions spécifiques de ce stockage de CO₂.

Ma thèse s'inscrit dans ce contexte environnemental du changement climatique, dont toute l'Humanité subit déjà les conséquences (canicule de l'été 2003). Cela se traduit par des intérêts industriels et (obligatoirement) économiques : comment réduire le coût du stockage géologique du CO₂ ? Comment optimiser les quantités stockées ?

- Titre de la thèse :

Etude du couplage chimie-mécanique lors de la déformation d'une roche sous contrainte dans le contexte de la séquestration géologique du CO₂.

- Résumé :

Prenez un morceau de sucre, appuyez légèrement dessus avec le doigt, rien se passe. Refaites la même expérience en ajoutant quelques gouttes d'eau sur le morceau de sucre, il s'effondre très facilement. Même si les phénomènes physiques responsables de la fragilisation du sucre en présence d'eau ne sont pas les mêmes que dans une roche, il se passe un peu la même chose. En présence d'eau une roche se déforme plus facilement, et en fonction de la composition chimique de l'eau, la vitesse de déformation sera plus ou moins rapide.

Au cours de ma thèse, j'ai étudié les interactions chimiques qui peuvent prendre place entre une roche et des eaux contenant plus ou moins de CO₂, pour comprendre comment la composition de l'eau influence la déformation de la roche. Pour cela, j'ai développé des expériences de laboratoire uniques, permettant de suivre au cours du temps, dans les conditions du stockage géologique du CO₂, la déformation d'échantillons de roche et la composition chimique des fluides.

Les données ainsi acquises devraient permettre d'améliorer les modèles numériques qui simulent le stockage du CO₂, et d'aboutir à des recommandations sur le choix des sites de stockage.

Ma thèse dans son contexte

- place dans le projet de l'équipe :

Ma thèse prend place au sein de l'UJF¹, dans un laboratoire de l'OSUG². L'OSUG regroupe 6 laboratoires, dont le LGIT dans lequel ma thèse s'est déroulée, et s'occupe de la recherche, de l'observation, de la formation et de la diffusion des connaissances dans les thématiques liées à la planète Terre ou aux étoiles.

Ma thèse est financée par une bourse CIFRE³ et se déroule dans le cadre d'une collaboration entre l'IFP⁴ et le LGIT⁵. L'IFP est un centre de recherche scientifique et de développement industriel, de formation et d'information dans les domaines des hydrocarbures et de leurs utilisations. Situé sur deux sites, à Rueil-Malmaison et à Solaize, l'IFP regroupe environ 1730 personnes. Le LGIT est également situé sur deux sites : à Grenoble et à Chambéry, et regroupe environ 120 personnes dont 50 chercheurs permanents, et 28 doctorants. Les thèmes de recherches y sont très variés : la géologie, la sismologie, la géochimie, la géodynamique, ... Au LGIT, j'ai passé mes 3 années de thèse au sein de l'équipe « fluides et dynamique de la croûte ». Cette équipe pluridisciplinaire comprend 15 permanents et 4 doctorants, ses thèmes de recherche vont de la géologie de terrain à la modélisation numérique, en passant par la géochimie. Au sein de cette équipe, ma thèse est la première grande étude sur la thématique du stockage géologique du CO₂. Depuis, d'autres études sur cette même thématique ont vu le jour (force de cristallisation, cinétiques de réactions, ...).

Ma thèse s'est déroulée au LGIT (plutôt qu'à l'IFP) car ce laboratoire possède des compétences humaines et matérielles que ne possèdent pas l'IFP. Cependant, les résultats obtenus pendant ma thèse permettront d'améliorer des outils de modélisation développés à l'IFP.

- situation au regard de la concurrence :

Aujourd'hui, beaucoup d'équipes académiques et industrielles s'intéressent à la problématique du stockage géologique du CO₂. En France, ces équipes sont regroupés au sein de projet de recherche, comme les projets PICOR⁶ puis PICOREF⁷. Ils ont permis de mettre en place un certain nombre d'expériences, dont celles sur lesquelles repose ma thèse. Dans le cadre de ces projets, afin d'obtenir un maximum de résultats, les expériences sont réalisées en cohérence et en complémentarité les unes par rapport aux autres. Mes expériences ne sont donc pas en concurrence avec les expériences menées par d'autres équipes de recherche. Cependant, dans un cadre plus large, les expériences mis en place durant ma thèse n'ont, à ma connaissance, pas d'équivalent dans le monde.

- moyens scientifiques, techniques et humains :

Mes expériences ont pris place au sein de l'équipe « fluides et dynamique de la croûte » car cette équipe possède depuis de nombreuses années une grande expertise dans la mise en place de protocoles expérimentaux. En particulier, la fabrication des cellules nécessaires à mes expériences a été possible grâce aux compétences pointues et à l'expérience de techniciens et de chercheurs de l'équipe. La mise en place des expériences a ensuite été possible grâce à une collaboration entre un chercheur, un maître de conférences, et un ATER du laboratoire.

Une fois le protocole expérimental en place, je me suis occupé seul des expériences grâce au matériel disponible au laboratoire. Les analyses de fluides ont été effectuées par l'ingénieur chimiste de notre équipe, sur du matériel du LGIT.

¹ UJF : Université Joseph Fourier

² OSUG : Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble

³ CIFRE : Conventions Industrielles de Formation par la Recherche

⁴ IFP : Institut Français du Pétrole

⁵ LGIT : Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique

⁶ PICOR : Piégeage du CO₂ dans des Réservoirs

⁷ PICOREF : Piégeage du CO₂ dans des Réservoirs en France

Tout au long de ma thèse, j'ai trouvé en mon directeur de thèse un soutien constant, autant pour l'organisation de mon travail, que pour le financement de mes travaux, ou pour me suggérer de nouvelles idées. Les techniciens qui ont travaillé avec moi ont fait preuve, entres autres, d'une grande disponibilité dans les moments critiques, et j'ai toujours trouvé un étudiant pour m'aider avec un logiciel ou un autre. J'ai beaucoup apprécié de travailler au LGIT, il y règne une ambiance rare.

En ce qui concerne des aspects plus quotidiens, j'avais à ma disposition tous les moyens pour travailler dans de bonnes conditions : un bureau avec un ordinateur, l'accès au réseau informatique (réseau local, Internet, adresse e-mail), l'accès au centre de documentation de la maison des géosciences, un accès au téléphone et au fax, une boîte aux lettres ...

- appartenance de l'équipe à des réseaux :

L'équipe à laquelle j'appartiens est constituée de personnes ayant des domaines d'études très spécifiques. Tous les membres de l'équipe travaillent en partenariat avec d'autres chercheurs issus d'autres laboratoires français ou étrangers (Laboratoire de physique à Grenoble, PGP en Norvège, Cerege à Aix-en Provence, SCRIPPS à San Diego, GSJ au Japon ...). Certaines personnes peuvent également avoir des partenariats avec des entreprises ou des collectivités locales (GDF, IFP, TOTAL, la ville de Grenoble, ...). Ces partenariats permettent d'avoir des relations privilégiées, et de confiance avec des personnes qui ont les compétences dont on peut avoir besoin ponctuellement. J'ai profité de certaines relations au cours de ma thèse pour obtenir des articles, pour m'aider à interpréter mes résultats, ou pour avoir une aide technique. J'ai en particulier profité des relations de mon directeur de thèse en Norvège pour y effectuer plusieurs séjours (durée totale : environ 3 mois).

Moi dans ce contexte

Avant de faire une thèse, j'ai obtenu le diplôme d'ingénieur de l'école des Hautes Etudes Industrielles (à Lille), avec une spécialité en BTP⁸. Cette formation m'amenait naturellement à travailler dans une entreprise de construction et comme conducteur de travaux par exemple. Cependant, mes stages m'ont permis de me rendre compte que les métiers de la construction ne me suscitaient pas un grand enthousiasme. J'ai donc pris l'opportunité de faire un DEA en parallèle de ma dernière année d'école d'ingénieur pour m'ouvrir d'autres perspectives professionnelles. Au cours de ce DEA, j'ai effectué mon stage à l'IFP où j'ai commencé à travailler dans la thématique du stockage du CO₂. Comme cette thématique me plaisait, et que mon stage de DEA s'est bien déroulé, j'ai donc fait le choix de continuer sur une thèse. La thèse me permettait ainsi de compléter et d'élargir mes connaissances et mes compétences en travaillant sur un sujet motivant. Mon choix de faire une thèse a été conforté par des discussions avec plusieurs docteurs de l'IFP, et par les gens que j'ai rencontrés à Grenoble. La thèse m'a également intéressé par son approche multi disciplinaire du sujet de recherche.

Déroulement, gestion et coût du projet

Préparation et cadrage du projet

- évaluation des facteurs de succès et de risques :

⁸ BTP : bâtiment et travaux publics

Aspect expérimental : le principal facteur de risque de ma thèse est de loin la partie expérimentale sur laquelle elle repose. Quand je suis arrivé au LGIT, les expériences n'étaient pas encore opérationnelles, et rien ne garantissait que l'on puisse mesurer correctement les processus étudiés. Cependant, étant donné la longue expertise du LGIT dans le domaine expérimental, c'est le meilleur endroit où ces expériences pouvaient prendre place.

Coût : mes expériences sont coûteuses, autant à la fabrication que lors de leur fonctionnement. Le bon déroulement de ma thèse n'a été possible que grâce aux nombreuses aides financières obtenues de l'IFP, du FSH⁹, de GDF¹⁰, ... au début et en cours de ma thèse. L'obtention des aides financières a été facilitée par l'actualité et l'importance de la problématique du stockage du CO₂ depuis quelques années.

Multi disciplinaire : ma thèse nécessite des connaissances diverses : en mécanique, en chimie, en physique, ... et à des compétences spécifiques : expérimentation, modélisation, ... Je ne possédais pas tous ses éléments au début de ma thèse, mais, grâce à ma formation généraliste initiale, j'avais les connaissances élémentaires me permettant d'apprendre et de m'adapter et d'être efficace.

- Choix des partenaires :

Pour la partie expérimentale de ma thèse, j'ai trouvé toute l'aide nécessaire au LGIT. Mise à part la fabrication, l'installation et la mise au point des expériences ont été effectuées avec des personnes et du matériel du LGIT. Au cours des expériences, les analyses chimiques ont également été effectuées par des personnes et du matériel du LGIT. L'IFP a également été un partenaire privilégié pendant ma thèse. Outre le financement de la thèse, j'ai profité du matériel, des logiciels et des compétences disponibles là-bas. De manière ponctuelle, j'ai aussi trouvé de l'aide auprès de personnes impliquées dans les projets PICOR et PICOREF. La collaboration avec le PGP¹¹ en Norvège a été possible grâce aux contacts de mon directeur de thèse dans ce laboratoire.

- Financements externes à l'équipe :

Outre les financements obtenus pour la mise en place de mes expériences par mon directeur de thèse, j'ai personnellement fait une demande de bourse Eurodoc à la région Rhône-Alpes (3 810 euros) pour partir travailler en Norvège. J'ai entièrement pris en charge les démarches nécessaires pour l'obtention de cette bourse.

- Gestion des aspects contractuels :

Il n'y a rien de confidentiel dans mon projet de recherche, mes travaux ont fait l'objet de nombreuses communications orales, dans le cadre de conférences internationales, ou des réunions des projets PICOR et PICOREF. Cependant, comme le stipule mon contrat de travail, les résultats obtenus sont la propriété de l'IFP avant d'être les miens, à l'exception des résultats publiés dans des revues scientifiques, qui deviennent alors ma propriété intellectuelle.

Conduite du projet

- Principales étapes :

⁹ FSH : Fonds de soutien aux hydrocarbures, aujourd'hui RTPG : Réseau de Recherche sur les Technologies Pétrolières et Gazière

¹⁰ GDF : Gaz de France

¹¹ PGP : Physics of Geological Processes

Ma thèse repose principalement sur la mise au point et la réalisation d'expériences, de longues durées (plusieurs mois), mais j'ai également développé un aspect simulations numériques.

A mon arrivée au LGIT, j'ai pris à ma charge de terminer la mise au point de la première cellule expérimentale, ainsi que l'installation d'une deuxième cellule. J'ai mis plusieurs mois à me familiariser avec le matériel du laboratoire et à devenir autonome dans la gestion des expériences. La partie la plus critique des expériences a été de mettre en place l'injection d'un fluide contenant beaucoup de CO₂ au travers de mes échantillons de roche. Au cours de la thèse, j'ai régulièrement perfectionné les expériences. Parallèlement à mes activités expérimentales, une étude bibliographique des processus étudiés m'a permis de me mettre à niveau sur la théorie des processus physiques et chimiques étudiés.

Une fois les expériences lancées, grâce à des premiers résultats expérimentaux encourageant, j'ai pu partir en Norvège. Ce séjour m'a permis d'apprendre et de mettre en place des simulations numériques pour aider à la compréhension de mes résultats expérimentaux.

Grâce aux résultats expérimentaux progressivement acquis, j'ai fait des choix sur les types d'échantillon à utiliser, et dans quelles conditions expérimentales.

En fin de thèse, des mesures complémentaires réalisées sur les échantillons après les expériences et les simulations numériques que j'ai mis en place vont encore apporter des informations supplémentaires pour la compréhension des phénomènes étudiés.

- encadrement, suivi d'avancement :

Tout au long de ma thèse, j'ai bénéficié du soutien constant de mon directeur de thèse à Grenoble, qui a fait preuve d'une grande disponibilité. Mes contacts avec mon directeur de thèse à l'IFP étaient moins fréquents, principalement à cause de l'éloignement mais également parce que j'avais à Grenoble tout le soutien dont j'avais besoin pour les expériences. Afin de le maintenir au courant de l'avancement de mes travaux, une rencontre était organisée en moyenne tous les trimestres, à l'IFP ou dans le cadre du projet PICOR. Aujourd'hui, nos contacts sont plus nombreux car ses compétences en modélisation géochimique me sont utiles, et mes visites à l'IFP plus fréquentes.

Un moment important dans le déroulement de ma thèse a été la soutenance de mi-parcours organisée par l'IFP. Cette soutenance réalisée après 18 mois de thèse, m'a donné l'occasion de faire un bilan du travail accompli, et d'avoir l'avis et les conseils d'un comité scientifique de l'IFP.

- gestion des relations avec les partenaires :

Pour la mise en place des expériences, j'ai travaillé avec des personnes du LGIT, et j'ai également pris contact avec des fournisseurs extérieurs pour l'achat du matériel nécessaire au perfectionnement des expériences. Au LGIT, j'ai en particulier sollicité l'aide du personnel technique, et travaillé régulièrement avec l'ingénieur chimiste pour les analyses de fluides.

Dans le cadre du projet PICOR dans lequel s'inscrit ma thèse, j'ai participé à part entière aux différentes réunions sur l'avancement du projet. J'ai contribué à la rédaction des fiches de synthèse sur les travaux réalisés au LGIT. Lors de la collaboration avec GDF, j'ai également participé à la rédaction du rapport final sur les activités menées lors de cette collaboration. Pour ma bourse Eurodoc pour la Norvège, j'ai géré la demande de bourse et la rédaction du rapport final avec l'université et la région Rhône-Alpes.

J'ai également sollicité l'aide de plusieurs personnes de l'IFP pour mettre en place différentes analyses sur mes échantillons.

- Problèmes rencontrés :

J'ai conscience d'avoir bénéficié de conditions, semble-t-il exceptionnelles, au cours de ma thèse. Je n'ai pas eu de problèmes financiers pour mes expériences ou mes déplacements, ni de problèmes humains avec des collaborateurs proches. Les difficultés que j'ai rencontrées sont techniques, directement liées avec les expériences que j'ai mises au point. La plupart d'entre elles se sont résolues au cours du temps, grâce à une pratique et une expérience grandissante.

Evaluation et prise en charge du coût du projet

- coûts humains :

Nom et fonction	Salaire Brut + Charges Patronales (salaires mensuels – euros)	Mode de Calcul	Montant (euros)
Yvi LE GUEN	1 830 + 820	3*12 mois	95 400 €
François RENARD (directeur de thèse)	2500 + 1125 (9000 € environné)	20 semaines	18 125 €
Chercheurs	3500 + 1575	5 semaines	6344 €
Techniciens	2 500 + 1 000	100h	1 450 €
Total			121 319 €

- coûts matériels pour toute la durée de la thèse :

Matériel et Prestations	Cellules expérimentales x 2	50 000 € x 2
	Matériels complémentaires	20 000 €
	Analyses chimiques	3 x 600 €
	Analyses à l'IFP	3j à 1000 €
Déplacements	Missions en France	150 € x 4 x 3
	Norvège	3 810 €
	Conférences USA	1 500 € x 2
	Formations	1 500 €
Infrastructure LGIT	20% du salaire brut total	3 x 19080 €
Total		192 750 €

Tableau 1 - Principales dépenses liées à la thèse.

- ressources :

Nom du contrat	Montant total	Montant pour la thèse
PICOR	84 000	70 000 €
IFP	24 000	24 000 €
GDF	35 000	25 000 €
Bourse Eurodoc	3 810	3 810 €
ACI CO2	11 000	5 000 €
ACI Minéralisation	30 000	10 000 €
Laboratoire		3 x 19 080 €
Total		195 050 €

Tableau 2 - Principales ressources de la thèse.

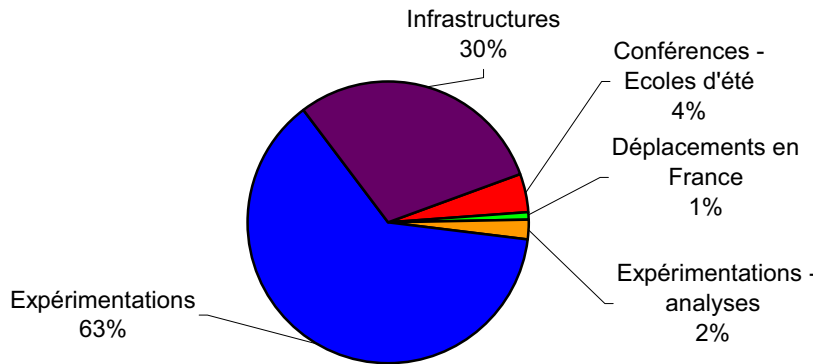


Figure 1 - Répartition des dépenses principales liées à la thèse.

- ventilation des ressources :

Comme indiqué par le *Figure 1* la plupart des ressources ont été utilisées pour la mise en place et le fonctionnement des expériences. Les ressources présentées dans le *Tableau 2* sont indiquées dans un ordre chronologique. Ainsi l'argent obtenu par le projet PICOR a principalement été utilisé pour financer la mise en place des expériences au début de la thèse. Le projet avec GDF a en particulier permis d'acheter 2 pompes (13 500 €). L'argent donné par l'IFP a permis d'acheter des capteurs de pressions (4 000 €). La bourse Eurodoc a complètement financé mon séjour en Norvège. Les dépenses associées aux déplacements en France et à l'étranger (autres que le séjour en Norvège) ont été pourvues par l'argent des projets en cours au moment des différentes missions.

Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles illustrées par des exemples

- connaissances générales :

Ma thèse s'inscrit dans la thématique globale du stockage géologique du CO₂, qui aujourd'hui mobilise beaucoup de professionnels académiques et industriels. Grâce à mes lectures et à ma participation à des réunions et à des conférences, j'ai acquis une vision plus globale de cette problématique, en particulier scientifiques (dynamique des fluides, chimie des mélanges, modélisation géochimiques, ...), mais aussi économiques (coût de la récupération, du transport, de l'injection du CO₂), sociétaux (effets du changement du climat sur l'Homme), législatif (comment et quelles lois mettre en place pour permettre, mais contrôler, le stockage du CO₂), etc.

- domaines d'expertise scientifique :

Par ma thèse, je me suis spécialisée dans l'étude d'un processus de déformation des roches : la dissolution sous contraintes, un mécanisme de déformation qui lie physique et chimie.

Par ailleurs, mes expériences impliquant de manière couplée la mécanique et la chimie, j'ai également approfondi mes connaissances dans ces deux disciplines.

- Connaissances techniques acquises :

Grâce à ma thèse, j'ai développé des compétences expérimentales (autant en mécanique qu'en chimie), ainsi que des connaissances en modélisation numérique (chimique et mécanique). J'ai également développé des compétences concernant l'utilisation de logiciels de

bureautique, de logiciels de dessin ainsi que de logiciels plus spécifiques aux Sciences de la Terre.

- Compétences méthodologiques, gestion du temps :

Au cours de la thèse, de nombreuses obligations doivent être remplies régulièrement. J'ai fait preuve d'organisation pour mener de front plusieurs activités : expériences, cours, rédaction de rapports... Le choix de mes priorités s'est fait, en général, très logiquement en fonction des délais et de la quantité de travail à fournir. Cependant, des éléments extérieurs m'ont parfois obligé à changer mon programme de travail (problèmes expérimentaux, missions de terrain, soucis informatiques, ...). Ainsi, même si j'avais toujours en tête un programme de travail à moyen terme, j'ai aussi fait preuve de souplesse pour m'adapter aux imprévus.

- savoir-faire :

Administratif : la thèse est ma plus longue expérience professionnelle. En m'impliquant dans la vie du laboratoire en tant que représentant des étudiants, j'ai ainsi beaucoup appris sur le fonctionnement d'une telle structure. De façon plus pratique, j'ai appris les procédures à suivre pour l'organisation de missions en France ou à l'étranger, pour l'achat de matériel, ...

Linguistique : même si le LGIT est un laboratoire français, la plupart des documents de travail sont en anglais, les communications orales, même en France, peuvent se faire en anglais. Ma thèse m'a ainsi permis d'améliorer mes compétences linguistiques, autant écrites qu'orales.

- qualités personnelles :

Capacité au travail : Je peux être très efficace dans mon travail, et je suis prêt à passer le temps qu'il faut sur un problème jusqu'à atteindre un résultat satisfaisant. Je mets donc toutes les chances de mon côté en ce qui concerne l'investissement au travail. La rédaction du manuscrit est un bon exemple, car il implique une grande quantité de travail en « peu » de temps. Mais pendant ma thèse, j'ai aussi beaucoup travaillé pendant mon séjour en Norvège afin d'en tirer le plus profit, de même pendant mes séjours à l'IFP.

Adaptable : je suis arrivé à Grenoble pour ma thèse, je me suis à la fois habitué à un nouveau cadre de vie et à un nouvel environnement de travail. Au cours de ma thèse j'ai appris à m'adapter aux personnes que j'ai rencontrées, ainsi qu'aux environnements dans lesquels j'ai travaillé : en laboratoire, à l'étranger, avec des géologues ou des chimistes...

Capacité d'analyse ou de synthèse – rigueur : la thèse permet de développer des qualités d'analyses afin de cerner, rapidement, la pertinence et la véracité des informations recueillies. Identifier les informations les plus importantes et les plus critiques est nécessaire pour continuer à avancer, dans la bonne direction, sur son sujet de thèse.

Par ailleurs, avec mes expériences j'ai acquis un grand nombre de données : en mécanique, en chimie, des images, ... dont il faut réussir à faire la synthèse pour extraire les éléments les plus instructifs.

Mon travail de recherche m'a aussi permis d'être plus rigoureux, grâce, par exemple, à mon article, dans lequel il faut être le plus précis et le plus complet possible, ou grâce à mes expériences pour lesquelles la qualité des données dépend du contrôle des paramètres.

Communication orale et écrite : tout au long de ma thèse, j'ai eu l'occasion de présenter mon travail, oralement et par écrit, en français et en anglais. Les conférences internationales, les réunions, ainsi que les articles que j'ai écrits, m'ont permis d'améliorer mes qualités de communication orale et rédactionnelle.

Réfléchi – esprit critique : je ne prends pas au pied de la lettre toutes les informations que je reçois. Même si je dois me reposer sur les compétences d'autres personnes, j'essaie d'avoir un regard critique sur ce qu'on me dit. Dans un autre contexte, pour l'interprétation de mes

résultats expérimentaux, je regarde toutes les hypothèses possibles avant de tirer des conclusions.

Ouverture d'esprit, goût d'apprendre : je ne me limite pas strictement à mon sujet d'étude, et à ce qui pourrait mettre directement utile pour mon travail. Outre les disciplines sur lesquelles j'ai dû me mettre à niveau pour ma thèse, j'ai beaucoup aimé apprendre des personnes que j'ai rencontrées, même dans des disciplines très éloignées de mon thème principal de recherche. J'ai profité des occasions qui m'étaient données pour apprendre des autres. A présent je connais la loi d'Omori, l'influence des rayons cosmogéniques sur le ^{36}Cl , le nombre d'Eckman...

Relationnel : un peu réservé en arrivant à Grenoble, je pense avoir développé une bonne qualité relationnel au cours de ma thèse. Je connais un grand nombre de personnes au LGIT, et j'espère garder des contacts avec un certain nombre d'entre elles.

J'ai toujours travaillé en en bonne sympathie avec les autres personnes du LGIT, autant avec des chercheurs, qu'avec des techniciens ou le personnel administratif.

- Construction d'un réseau personnel :

Le réseau personnel que je possède aujourd'hui est principalement en lien avec la thématique du stockage du CO_2 . J'ai développé ce réseau grâce à ma participation active à des projets nationaux sur ce thème de recherche. Ce sont les réunions d'avancement qui m'ont permis de connaître les partenaires et leur(s) domaine(s) de compétence. Certes en tant que doctorant, il est difficile de se faire connaître, mais je pense que cela changera après ma soutenance, et au fur et à mesure de ma vie professionnelle.

Au LGIT, j'ai aussi côtoyé des chercheurs, des techniciens, des étudiants travaillant sur des thématiques variées, j'espère qu'ils pourront m'apporter leur aide si j'ai besoin un jour d'informations dans leurs domaines d'expertises respectifs.

- Transfert des connaissances/compétences au-delà du domaine académique :

Mon sujet de thèse étant basé sur un problème d'actualité, ma connaissance globale du stockage géologique du CO_2 est un atout pour trouver du travail dans ce domaine d'activité. De plus mes connaissances scientifiques en géochimie, en mécanique, ... sont des atouts supplémentaires car ils sont au cœur de nombreux problèmes que pose le stockage du CO_2 aujourd'hui

Par ailleurs, mon organisation dans mon travail me permettra de mener à bien des projets complets et complexes. Ma rigueur sera également un atout pour la réussite des projets dans lesquels je serais impliqué. Mes qualités relationnelles, et de communication me permettront d'échanger plus facilement avec des collaborateurs en France et à l'étranger. Pour moi, la mobilité est toujours enrichissante. De plus, grâce à mes connaissances dans des disciplines variées (mécanique, géochimie, modélisation, expérimental, ...) je peux m'adapter, comprendre et travailler efficacement avec des personnes de compétences et de spécialités diverses, comme je l'ai fait pendant ma thèse avec des sismologues, des géologues, des géochimistes, ... Grâce à l'ouverture d'esprit dont j'ai fait preuve, j'ai beaucoup appris sur des thèmes de recherche variés, j'ai aiguisé ma curiosité. Tout ce que j'ai appris me permet ainsi d'avoir plus de recul et un regard plus complet d'un même problème. Aujourd'hui, j'apprends plus facilement et plus rapidement de nouvelles choses.

Résultats, impact de la thèse

- impacts pour l'équipe et le labo :

La thèse a permis de mettre en place au LGIT une expérience unique, qui même si elle peut encore être améliorée, donne d'ores et déjà des résultats très intéressants. Le travail effectué permet au laboratoire de rester à la pointe dans son domaine d'expertise. En plus, les résultats obtenus peuvent aussi être utiles pour la compréhension d'autres phénomènes physiques qui sont étudiés par d'autres chercheurs, comme le rôle des fluides dans les failles, ou la physique de la dissolution sous contrainte. A présent que le protocole expérimental est en place, les possibilités sont très larges d'un point de vue scientifique, et permettra au laboratoire de développer d'autres collaborations sur la mécanique des roches, les interactions fluides/roches, ...

- impacts personnels :

J'ai pris l'opportunité de faire une thèse, principalement parce que j'y voyais un moyen de compléter ma formation ainsi que d'élargir mes opportunités professionnelles. Aujourd'hui, je pense que mes objectifs sont atteints. En plus, je suis à présent impliqué dans un secteur d'activité en pleine effervescence qui me plaît de part les nombreux aspects qui la compose et par les enjeux qu'il représente. Les connaissances que j'ai acquises me permettent aujourd'hui de travailler sur des projets en lien avec cette thématique, autant sur des aspects scientifiques que sur leurs impacts. J'ai aussi beaucoup apprécié de rencontrer et d'apprendre des gens que j'ai rencontrés pendant ma thèse, je veux exercer un métier dans lequel le relationnel (avec les clients, les collaborateurs) aura une part importante.

Après ma thèse, plusieurs possibilités de travail s'offrent à moi : le monde de la recherche avec les postes de chercheur, d'enseignant-chercheur ou un post-doctorat. Je peux également me diriger vers le secteur privé, dans un département de R&D par exemple.

Aujourd'hui, je ne souhaite pas continuer dans la recherche, cependant j'ai conscience de son importance pour le monde industriel, et en particulier pour le stockage du CO₂ qui soulève beaucoup d'inconnues, et dont les conséquences sur l'environnement et sur l'Homme peuvent se révéler cruciaux. Ainsi, même si je n'y prends pas part directement, je veux pouvoir continuer, de près ou de loin, à suivre l'avancement des recherches qui sont menées pour lever les verrous qui permettront d'envisager sereinement le stockage géologique du CO₂. Enfin, je souhaite travailler dans une entreprise privée pour être plus proche des réalités industrielles et économiques liées à la mise en place du stockage du CO₂.

Globalement, je veux un travail avec de multiples facettes (scientifiques, économiques, ...), variés (recherches, industriels, ...), où les échanges avec les personnes sont réguliers (clients, collaborateurs, ...), et qui peut offrir l'opportunité d'être mobile (France, étranger, ...).

Aujourd'hui, je pense avoir trouvé un travail qui correspond à mes attentes. Le 10 mai, j'ai signé un contrat de travail à durée indéterminée avec la société OXAND en tant qu'« ingénieur d'affaire et de recherche ». OXAND est une petite société basée à Fontainebleau dont le cœur de métier est la gestion par les risques des infrastructures. Son activité sur la thématique du stockage du CO₂ prend aujourd'hui de plus en plus d'importance, elle avait donc besoin de renforcer ses effectifs dans ce secteur d'activité. Cette société travaille, en France et à l'étranger, avec des universités et des industrielles, pour gérer des projets de recherche ou analyser les risques liés à certains aspects du stockage géologique du CO₂.

Bibliographie

- N. ALCANTAR, J. ISRAELACHVILI et J. BOLES : Forces and ionic transport between mica surfaces : Implication for pressure solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(7):1289–1304, 2003.
- R.J. ARTS, P.J. ZWEIGEL et A.E. LOTHE : Reservoir geology of the Utsira sand in the southern Viking Graben area - A site for potential CO₂ storage. *EAGE 62nd Conference and Technical Edition, Glasgow, Scotland*, Paper B-20, 2000.
- B. K. ATKINSON : Subcritical crack growth in geological materials. *J. Geophys. Res.*, 89 (B6):4077–4114, 1984.
- P. A. BAKER, M. KASTNER, J. D. BYERLEE et D. A. LOCKNER : Pressure solution and hydrothermal recrystallization of carbonate sediments Û An experimental study. *Mar. Geol.*, 38(1-3):185–203, 1980.
- A. BAKLID, R. KORBUL et G. OWREN : Sleipner Vest CO₂ disposal, CO₂ injection into a shallow underground aquifer. *Presented on the 1996 SPE Annual technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA, SPE paper 36600*, pages 1–9, 1996.
- B. BAZIN, B. BIEBER, M. T. ROQUE et M. BOUTECA : Improvement in the characterization of the acid worm-holing by in situ x-ray ct visualisations. *In Symposium on formation damage*, volume SPE no. 31073, 1996.
- S. M. BENSON : Carbon dioxide sequestration. *In The 10-50 Solution Technologies and policies for a low-carbon future*. Pew Center/NCEP, 2004.
- A.-M. BOULLIER et F. ROBERT : Palaeoseismic events recorded in archaean gold-quartz vein networks, val d’or, abitibi, quebec, canada. *J. Struct. Geol.*, 14(2):161–179, 1992.
- P. E. BRIAN et A. HAJASH : Changes in quartz solubility and porosity due to effective stress : An experimental investigation of pressure solution. *Geology*, 20(5):451–454, 1992.
- E. BROSSE : PICOR - PIégeage du CO₂ dans les Réservoirs. Final Report Projet FSH G.7306/03, Institut Français du Pétrole, 2005.
- E. BROSSE, C. MAGNIER et B. VINCENT : Modeling Fluid-Rock Interaction Induced by the Percolation of CO₂-Enriched Solutions in Core Samples : The Role of Reactive Surface area. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60(2):287–305, 2005.
- M. A. CELIA, S. BACHU, J. M. NORDBOTTEN, S. E. GASDA et H. K. DAHLE : Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage : analytical model, numerical models, and data needs. *In* E. S. RUBIN, D. W. KEITH et C. F. GILBOY, éditeurs : *Proceedings of 7th*

- International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, volume Peer-Reviewed Papers and Plenary Presentations. IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK, 2005.
- R. A. CHADWICK, P. ZWEIGEL, U. GREGERSEN, G. A. KIRBY, S. HOLLOWAY et P. N. JOHANNESSEN : *Geological Characteristics of CO₂ Storage Sites : Lessons from Sleipner, Northern North Sea*, pages B1–3. Elsevier, 2002. ISBN 0-08-044276-5.
- F. M. CHESTER, J. S. CHESTER, A. K. KRONENBERG et A. HAJASH : Subcritical creep compaction of quartz sand at diagenetic conditions : Effects of water and grain size. *Submitted to JGR*, 2005.
- G. DACCORD, R. LENORMAND et O. LIÉTARD : Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid. – I. Model for the “wormholing” phenomenon. *Chemical Engineering Science*, 48(1):168–178, 1993.
- I. DAHER : Etude microstructurale des roches de gouge de la faille du Vuache, Annecy, Haute Savoie. Mémoire de D.E.A., Université Joseph Fourier, 2000.
- G. DE MARSILY : *Quantitative hydrogeology*. Academic Press, New York, 1986.
- S. de MEER et C. J. SPIERS : Creep of wet gypsum aggregates under hydrostatic loading conditions. *Tectonophysics*, 245:171–183, 1995.
- S. de MEER et C. J. SPIERS : Uniaxial compaction creep of wet gypsum aggregates. *J. Geophys. Res.*, 102(B1):875–891, 1997.
- S. de MEER et C. J. SPIERS : Influence of pore-fluid salinity on pressure solution creep gypsum. *Tectonophysics*, 308(3):311–330, 1999a.
- S. de MEER et C. J. SPIERS : On Mechanisms and Kinetics of Creep by Intergranular Pressure solution. In Bjorn JAMTVEIT et Paul MEAKIN, éditeurs : *Growth, Dissolution and Pattern Formation in Geosystems*, pages 345–366. Kluwer Academic Publishers, 1999b.
- S. de MEER, C. J. SPIERS et C. J. PEACH : Kinetics of precipitation of gypsum and implications for pressure-solution creep. *J. Geol. Soc.*, 157(2):269–281, 2000.
- S. de MEER, Chris J. SPIERS et S. NAKASHIMA : Structure and diffusive properties of fluid-filled grain boundaries : An in-situ study using infrared (micro) spectroscopy. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 232:403–414, 2005.
- S. W. J. B. den BROK et C. J. SPIERS : Experimental evidence of water weakening of quartzite by microcracking and solution creep. *Geol. Soc. J.*, 148:541–548, 1991.
- S. W. J. B. den BROK, M. ZAHID et C. W. PASSCHIER : Pressure solution compaction of sodium chlorate and implications for pressure solution in NaCl. *Tectonophysics*, 307(3-4):297–312, 1999.
- T. DEWERS et P. ORTOLEVA : Mechano-chemical coupling in stressed rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53(6):1243–1258, 1989.
- T. DEWERS et P. ORTOLEVA : A coupled reaction/transport/mechanical model for intergranular pressure solution, stylolites, and differential compaction and cementation in clean sandstones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54(6):1609–1625, 1990.

- S. DUCLERT, E. PETELET-GIRAUD, J.-M. LEISTEL, C. KERVÉVAN, M. MARENTHIER et I. CZERNICHOWSKI : Analogues naturels. In Etienne BROSE, éditeur : *Stockage des gaz acides dans les aquifères et les réservoirs pétroliers : les effets à long terme*. Projet FSH G.7307/02, 2003.
- D. K. DYSTHE, F. RENARD, J. FEDER, B. JAMTVEIT, P. MEAKIN et T. JOSSANG : High-resolution measurements of pressure solution creep. *Physical Review E*, 68(1), 2003.
- D. K. DYSTHE, F. RENARD, F. PORCHERON et B. ROUSSEAU : Fluid in mineral interfaces-molecular simulations of structure and diffusion. *Geophy. Res. Lett.*, 29(7), 2002.
- D. ELLIOT : Diffusion flow laws in metamorphic rocks. *Geological Society of America Bulletin*, 84(8), 1973.
- S. EMBERLEY, I. HUTCHEON, M. SHEVALIER, K. DUROCHER, B. MAYER, W. D. GUNTER et E. H. PERKINS : Monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.*, 20(6):1131–1157, 2005.
- B. EVANS, Y. BERNABÉ et W. ZHU : Evolution of pore structure and permeability of rocks in laboratory experiments. In B. JAMTVEIT et P. MEAKIN, éditeurs : *Growth, Dissolution and pattern formation in Geosystems*, pages 327–344. Kluwer Academic Press, 1999.
- E. FJAER, R. M. HOLT, P. HORSRUD, A. M. RAAEN et R. RISNES : *Petroleum related rock mechanics*. Hardbound, 1996.
- C. N. FREDD et H. S. FOGLER : Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media. *AIChE Journal*, 44(9):1933–1949, 1998.
- J. GALE, N. P. CHRISTENSEN, A. CULTER et T. A. TORP : Demonstrating the Potential for Geological Storage of CO₂ : the Sleipner and GESTCO Projects. *Env. Geosciences*, 8(3):160–165, 2001.
- J. E. GARCIA : Density of aqueous solutions of co₂. Rapport technique Paper LBNL-49023, Lawrence Berkley National Laboratory, 2001.
- S. E. GASDA, S. BACHU et M. A. CELIA : Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. *Environmental Geology*, 46(6-7):707–720, 2004.
- J. GHOUSSEUB et Y. M. LEROY : Solid-fluid phase transformation within grain boundaries during compaction by pressure solution. *J. Mech. Phy Solids*, 49:2385–2430, 2001.
- J. W. GIBBS : On the equilibrium of heterogeneous substances. In *The scientific papers of J. Willard Gibbs, vol.1*, pages 343–524. Longman, Green, and Co., 1878.
- GIEC : Bilan 2001 des changements climatiques : Conséquences, adaptation et vulnérabilité. Rapport technique, GIEC, 2001a.
- GIEC : Bilan 2001 des changements climatiques : Les éléments scientifiques. Rapport technique, GIEC, 2001b.

- GIEC : Bilan 2001 des changements climatiques : Rapport de synthèse. Rapport technique, GIEC, 2001c.
- GIEC : Piégeage et stockage géologique du dioxyde de carbone - Résumé à l'attention des décideurs et Résumé technique. Rapport technique, GIEC, 2005.
- F. GOLFIER, B. BAZIN, R. LENORMAND, D. LASSEUX et M. QUINTARD : Acidizing carbonate reservoirs : Numerical modelling of wormhole propagation and comparison to experiments. *SPE*, 68922, 2001.
- F. GOLFIER, C. ZARCONI, B. BAZIN, R. LENORMAND, D. LASSEUX et M. QUINTARD : On the ability of the darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. *J. Fluid Mech.*, 457:213–254, 2002.
- J.-P. GRATIER : Le fluage des roches par dissolution-cristallisation sous contrainte, dans la croûte supérieure. *Bull. Soc. géol. Fr.*, 164(2):267–287, 1993.
- J.-P. GRATIER, P. FAVREAU et F. RENARD : Modeling fluid transfer along California faults when integrating pressure solution crack sealing and compaction processes. *J. of Geophys. Res.*, 108(B2):2104, 2003.
- J.-P. GRATIER et J.-F. GAMOND : Transition between seismic and aseismic deformation in the upper crust. In R.J. KNIPE et R.J. RUTTER, éditeurs : *Deformation mechanisms, rheology and tectonics : Current States and Future Perspectives*, pages 461–473. Geological Society, London, Special Publications, 1990.
- J.-P. GRATIER et R. GUIGUET : Experimental pressure solution deposition on quartz grains, the crucial effect of the nature of the fluid. *J. Struct. Geol.*, 8(8):854–856, 1986.
- J.-P. GRATIER et L. JENATTON : Deformation by solution-deposition, and reequilibration of fluid inclusions in crystals depending on temperature, internal pressure and stress. *J. Struct. Geol.*, 6:189–200, 1984.
- J.-P. GRATIER, F. RENARD et P. LABAUME : How pressure solution creep and fracturing processes interact in the upper crust to make it behave in both a brittle and viscous manner. *J. Struct. Geol.*, 21(8-9):1189–1197, 1999.
- D. GRIGGS : Deformation of Rocks under High Confining Pressures. I. Experiments at Room Temperature. *J. Geol.*, xlv(5):541–577, 1936.
- Y. GUÉGUEN et V. PALCIAUSKAS : *Introduction à la physique des roches*. Hermann, 1992.
- X. GUICHET, J. SCHOTT, E. H. OELKERS, B. VINCENT, C. MAGNIER et E. BROSSE : Reactive transport experiments and modelling of CO₂ sequestration in deep aquifers. *Geoch. Cosmoch. Acta (Abstracts of the 15th Goldschmidt Conference, Moscow Idaho, USA, 2005)*, 69(N.10 S):A 179, 2005.
- E. GUNDERSEN, F. RENARD, D. K. DYSTHE, K. BJØRLYKKE et B. JAMTVEIT : Coupling between pressure solution creep and diffusive mass transport in porous rocks. *J. Geophys. Res.*, 107(B11), 2002.
- W. HE, A. HAJASH et D. SPARKS : Creep compaction of quartz aggregates : effects of pore-fluid flow - A combined experimental and theoretical study. *Am. J. Sci.*, 303:73–93, 2003.

- G. C. HEGERL, K. HASSELMANN, U. CUBASCH, J. F. B. MITCHELL, E. ROECKNER, R. VOSS et J. WASZKEWITZ : Multi-fingerprint detection and attribution analysis of greenhouse gas, greenhouse gas-plus-aerosol and solar forced climate change. *Climate Dynamics*, 13:613–634, 1999.
- R. HELLMANN, P. J. N. RENDERS, J.-P. GRATIER et R. GUIGUET : Experimental pressure solution compaction of chalk in aqueous solutions. Part 1. Deformation examined by SEM, porosimetry, synthetic permeability, and X-ray computerized tomography. In Roland HELLMANN et Scott A. WOOD, éditeurs : *Water-rock Interaction, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry : A tribute to David A. Crerar*, volume 7, pages 129–152. The Geochemical Society, Special Publication, 2002.
- R. HELLMANN et D. TISSERAND : Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction : An experimental study based on albite feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(2):364–383, 2006.
- R. P. HEPPLER et S. M. BENSON : Implications of surface seepage on the effectiveness of geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy. In J. GALE et Y. KAYA, éditeurs : *Proceedings of 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, volume 1. IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK, 2002.
- G. T. HERMAN : *Image Reconstruction from Projections : The fundamentals of Computerized Tomography*. Academic Press, San Francisco, 1980.
- H. HERZOG et D. GOLOMG : *Encyclopedia of Energy*, chapitre Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use, pages 277–287. C. J. Cleveland, Elsevier, 2004.
- S. H. HICKMAN et B. EVANS : Kinetics of pressure solution at halite-silica interfaces and intergranular clay films. *J. Geophys. Res.*, 100(B7):13113–13132, 1995.
- M. L. HOEFNER et H. S. FOGLER : Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media. *AIChE Journal*, 34:45–54, 1988.
- G. N. HOUNSFIELD : Computerized tranverse axial scanning tomography. *Brit. J. Radiol.*, 46:1016–1022, 1973.
- D. W. HOUSEKNECHT : Intergranular pressure solution in four quartzose sandstones. *J. Sediment. Petrol.*, 58:228–246, 1988.
- IPCC : Carbon dioxide capture and storage. Rapport technique, IPCC, 2005.
- J. W. JOHNSON et J. J. NITAO : *Proc. of the 6th International Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies, Kyoto, Japan*, chapitre Reactive transport modeling of geologic CO₂ sequestration at Sleipner. Pergamon, 2002.
- J. W. JOHNSON, J. J. NITAO, C. I. STEEFEL et K. G. KNAUSS : Reactive transport modeling of geologic CO₂ sequestration in saline aquifers : the influence of intra-aquifer shales and the relative effectiveness of structural, solubility, and mineral trapping during prograde and retrograde sequestration. In *Proceedings, First Natl. Conf. Carbon Sequestration*, 2001.
- W. M. LAMB et D. P. MOECHER : CO₂-rich fluid inclusions in the Whitestone Anorthosite ; implications for the retrograde history of the Parry Sound shear zone, Grenville Province, Canada. *J. Metamorphic Geol.*, 10:763–776, 1992.

- F. K. LEHNER : Thermodynamics of rock deformation by pressure solution. In D.J. BARBER et G. MEREDITH, éditeurs : *Deformation Processes in Minerals, Ceramics and Rocks*, pages 296–333. Boston, Massachusettes, Unwin, Hyman, 1990.
- F. K. LEHNER : A model for intergranular pressure solution in open systems. *Tectonophysics*, 245(3-4):153–170, 1995.
- D. LOCKNER : Room temperature creep in saturated granite. *J. Geophys. Res.*, 98:475–487, 1993.
- H. A. LUO et G. J. WENG : On Eshelby’s inclusion problem in a three-phase spherically concentric solid, and a modification of Mori-Tanaka’s method. *Mech. Materials*, 6(4):347–361, 1987.
- R. MOBERG : The Weyburn CO₂ Monitoring and Storage Project. *Greenhouse Issues, IEA Greenhouse Gas R&D*, 57, 2001.
- L. MUQUET : Géométrie des surfaces de dissolution expérimentales, observations microscopiques et modélisation 3d. Mémoire de D.E.A., Univesité Josheph Fourier, 1995.
- D. E. NIERODE et B. B. WILLIAMS : Characteristics of acid reaction in limestone formations. *SPE Journal*, 3101-PA:406–418, 1971.
- C. NOIRIEL, D. BERNARD, P. GOUZE et X. THIBAUT : Hydraulic properties and microgeometry evolution accompanying limestone dissolution by acidic water. *Oil & Gaz Science and Technology - Rev. IFP*, 60(1):177–192, 2005.
- J. M. NORDBOTTEN, M. A. CELIA, S. B. et H. K. DAHLE : Semianalytical solution for CO₂ leakage through an abandoned well. *Environ. Sci. Technol.*, 39(2):602–611, 2005.
- P. ORTOLEVA : *Geochemical self-organisation*. Oxford University Press, 1994.
- P. ORTOLEVA, E. MERINO, C. MOORE et J. CHADAM : Geochemical self-organization I : Reaction-transport feedbacks and modeling approach. *Am. J. of Science*, 287:979–1007, 1987.
- S. PACALA et R. SOCOLOW : Stabilization wedges : Solving the climate problem for the next 50 years with current technologies. *Science*, 305, 2004.
- M. S. PATERSON : Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 11(2):355–389, 1973.
- J. R. PETIT, J. JOUZEL, D. RAYNAUD, N. I. BARKOV, J.-M. BARNOLA, I. BASILE, M. BENDER, J. CHAPPELLAZ, M. DAVISK, G. DELAYGUE, M. DELMOTTE, V. M. KOTLYAKOV, M. LEGRAND, V. Y. LIPENKOV, C. LORIS, L. PÉPIN, C. RITZ, E. SALTZMANK et M. STEVENARD : Climate and atmospheric history of the past 420000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399:429–436, 1999.
- C. PRESTON, M. MONEA, W. JAZRAWI, K. BROWN, S. WHITTAKER, D. WHITE, D. LAW, R. CHALATURNYK et B. ROSTRON : IEA GHG Weyburn CO₂ monitoring and storage project. *Fuel Processing Technology*, 86(14-15):1547–1568, 2005.

- R. RAJ : Creep in polycrystalline aggregates by matter transport through a liquid phase. *J. Geophys. Res.*, 87(2):4731–4739, 1982.
- R. RAJ et C. K. CHYUNG : Solution-precipitation creep in glass ceramics. *Acta Metallurgica*, 29(1):159–166, 1981.
- F. RENARD : *La déformation mécano-chimique dans la croûte supérieure terrestre : exemple de processus couplés et de systèmes auto-organisés*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, 1997.
- F. RENARD, D. DYSTHE, J. FEDER, K. BJØRLYKKE et B. JAMTVEIT : Enhanced pressure solution creep rates induced by clay particles : Experimental evidence in salt aggregates. *Geophys. Res. Lett.*, 28(7):1295–1298, 2001.
- F. RENARD, J.-P. GRATIER, P. ORTOLEVA, E. BROSSE et B. BAZIN : Self-organization during reactive fluid flow in a porous medium. *Geophys. Res. Lett.*, 25(3):385–388, 1998.
- F. RENARD, E. GUNDERSEN, R. HELLMANN, M. COLLOMBET et Y. LE GUEN : Numerical modeling of carbon dioxide sequestration on the rate of pressure solution creep in limestone : Preliminary results. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60(2):381–399, 2005.
- F. RENARD et P. ORTOLEVA : Water films at grain-grain contacts : Debye-Huckel, osmotic model of stress, salinity, and mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(10):1963–1970, 1997.
- P.-Y. F. ROBIN : Pressure solution at grain-to-grain contacts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42(9):1383–1389, 1978.
- E. H. RUTTER : The kinetics of rock deformation by pressure solution. *Philos. Trans. R. Soc. Lond., A, Mathematical and Physical Sciences*, 283:203–219, 1976.
- E. H. RUTTER : Pressure solution in nature, theory, and experiment. *J. Geol. Soc., London*, 140(5):725–740, 1983.
- R. S. SCHECHTER et J. L. GIDLEY : The change in pore size distribution from surface reactions in porous media. *AIChE Journal*, 15(3):339–351, 1969.
- A. SCHUBNEL, B. THOMPSON, J. FORTIN, Y. GUÉGUEN et R. P. YOUNG : Transient creep, aseismic damage and slow failure observed around the brittle ductile transition of carrara marble. *Geophys. Res. Lett.*, 2006.
- P. M. T. M. SCHUTJENS et C. J. SPIERS : Intergranular pressure solution in nacl : Grain-to-grain contact experiments under the optical microscope. *Oil & Gas Science and Technology*, 54(6):729–750, 1999.
- H. C. SORBY : On the direct correlation of mechanical and chemical forces. *Proc. R. Soc. London*, 12, 1863.
- C. J. SPIERS et P. M. T. M. SCHUTJENS : Densification of crystalline aggregates by fluid-phase diffusional creep. In D. J. BARBER, éditeur : *Deformation processes in minerals, ceramics and rocks*, volume 1, pages 334–353. Unwin Hyman, London, 1990.

- E. S. SPRUNT et A. NUR : Destruction of porosity through pressure solution. *Geophysics*, 42 (4), 1977.
- N. SPYCHER, K. PRUESS et J. ENNIS-KING : CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67(16), 2003.
- C. I. STEEFEL et A. C. LASAGA : The evolution of dissolution patterns : Permeability change due to coupled flow and reaction. In D. MELCHIOR et R.L. BASSETT, éditeurs : *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*. ACS Symposium Series No.416, American Chemical Society, 1990.
- S. H. STEVENS, J. M. PEARCE et A. J. RIGG : Natural analogs for geologic storage of CO₂ : An integrated global research program. In *First National Conference on Carbon Sequestration*, 2001.
- P. A. STOTT, S. F. B. TETT, G. S. JONES, M. R. ALLEN, W. J. INGRAM et J. F. B. MITCHELL : Attribution of twentieth century temperature change to natural and anthropogenic causes. *Clim. Dynamics*, 17, 2001.
- R. TADA et R. SIEVER : Experimental knife-edge pressure solution of halite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50(1):29–36, 1986.
- R. TADA et R. SIEVER : Pressure solution during diagenesis. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 17:89–118, 1989.
- S. F. B. TETT, P. A. STOTT, M. R. ALLEN, W. J. INGRAM et J. F. B. MITCHELL : Causes of twentieth-century temperature change near the Earth's surface. *Nature*, 399(6736):569–572, 1999.
- D. L. TURCOTTE et G. SCHUBERT : *Geodynamics - Second Edition*. Cambridge University Press, 2002.
- J. van der LEE : Chess, another speciation and surface complexation computer code. Rapport technique LHM/RD/93/99, CIG-Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 1993.
- P. K. WEYL : Pressure solution and the force of crystallization - a phenomenological problem. *J. Geophys. Res.*, 64(11):2001–2025, 1959.
- S. G. WHITTAKER et B. ROSTRON : *Geological Storage of CO₂ in a Carbonate Reservoir within the Williston Basin, Canada : An Update*, chapitre D1-1. Elsevier, 2002.
- J. P. WILLIAMSON, R. A. CHADWICK et W. J. ROWLEY : Saline Aquifer CO₂ Storage : A Demonstration Project at the Sleipner Field. Rapport technique BGS Commissioned Report CR/01/063, British Geological Survey, 2001. Work Area 5 - Gravity modelling of the CO₂ bubble.
- T. WOLERY : EQ3/6 : A software package for geochemical modeling of aqueous systems : Package overview and installation guide. Rapport technique UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory, USA, 1992.

- T. WOLERY et S. A. DAVELER : EQ6, A Computer Program for Reaction Path Modelling of Aqueous Geochemical Systems : Theoretical Manual, User's Guide, and Related Documentation (Version 7.0). Rapport technique UCRL-MA-110662 PT IV., Lawrence Livermore Natl. Lab., 1992.
- X. ZHANG et C. J. SPIERS : Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of the pore fluid chemistry. *Int. J. Rock Mech. Mining Sci.*, 42 (7-8):950–960, 2005.
- Y. ZHANG, C. M. OLDENBURG et S. M. BENSON : Vadose zone remediation of CO₂ leakage from geologic CO₂ storage sites. *Lawrence Berkeley National Laboratory*, Paper LBNL-54680, 2004.
- S. ZOUBSTOV, F. RENARD, J.-P. GRATIER, R. GUIGUET, D. K. DYSTHE et V. TRASKINE : Experimental pressure solution creep of polymineralic aggregates. *Tectonophysics*, 385:45–57, 2004.
- P. ZWEIGEL, R. ARTS, T. BIDSTRUP, A. CHADWICK, O. EIKEN, U. GREGERSEN, M. HAMBORG, P. JOHANNESSEN et E. LINDEBERG : Results and experiences from the first industrial-scale underground CO₂ sequestration case (Sleipner Field, North Sea). *In AAPG Annual Meeting 2001- An Energy Odyssey*. AAPG, 2001.